JAHRGANG VII
1929

NEUE FOLGE
BAND I

LIEFERUNG 2
pag. 163—300

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von
W. BÖTTGER (Leipzig), **F. EMICH** (Graz), **F. PREGL** (Graz),
H. EPPINGER (Freiburg i. Br.), **R. STREBINGER** (Wien), **R. WASICKY** (Wien)

Unter Mitwirkung von:
E. Abderhalden (Halle), **H. V. Arny** (New York), **V. Asahina** (Tokyo), **H. K. Barrenscheen** (Wien), **G. Barger** (Edinburgh), **A. Benedetti-Pichler** (Graz), **R. Berg** (Königsberg), **G. Bertrand** (Paris), **W. Biltz** (Hannover), **J. C. Bock** (Milwaukee), **E. M. Chamot** (Ithaca), **O. Dafert** (Wien), **G. Denigès** (Bordeaux), **J. Dubský** (Brünn), **R. Eder** (Zürich), **S. Edlbacher** (Heidelberg), **R. Ehrenberg** (Göttingen), **G. Embden** (Frankfurt a. M.), **H. v. Euler** (Stockholm), **F. Feigl** (Wien), **B. Flaschenträger** (Leipzig), **E. Freund** (Wien), **O. Fürth** (Wien), **W. Geilmann** (Hannover), **W. C. de Graaf** (Utrecht), **H. G. Greenish** (London), **R. Grengg** (Wien), **F. L. Hahn** (Frankfurt a. M.), **F. Haurowitz** (Prag), **L. van Itallie** (Leiden), **S. Kakiuchi** (Tokyo), **J. Kendall** (New York), **J. Kisser** (Wien), **G. Klein** (Wien), **H. Kleinmann** (Berlin), **P. D. C. Kley** (Delft), **F. Knoop** (Tübingen), **L. Kofler** (Innsbruck), **J. M. Kolthoff** (Minneapolis), **H. Lieb** (Graz), **G. Lunde** (Stavanger), **K. L. Maljaroff** (Moskau), **A. Martini** (Rosario), **A. Mayrhofer** (Wien), **L. B. Mendel** (New Haven), **A. Miolati** (Padova), **H. Molisch** (Wien), **L. Moser** (Wien), **J. M. Nelson** (New York), **W. Nonnenbruch** (Prag), **F. Paneth** (Berlin), **J. K. Parnas** (Lemberg), **V. Patzelt** (Wien), **W. Pauli** (Wien), **E. Philippi** (Innsbruck), **L. Pincussen** (Berlin), **H. Přibram** (Prag), **K. Rast** (Leverkusen), **P. Rona** (Berlin), **L. Rosenthaler** (Bern), **O. Ruff** (Breslau), **N. Schoorl** (Utrecht), **C. Schwarz** (Wien), **Y. Shibata** (Tokyo), **H. Siedentopf** (Jena), **E. v. Skramlik** (Jena), **D. D. Van Slyke** (New York), **A. Soltys** (Graz), **K. Spiro** (Basel), **E. Starkenstein** (Prag), **J. Stoklasa** (Prag), **J. Tillmans** (Frankfurt a. M.), **A. Tschirch** (Bern), **A. Viehoever** (Philadelphia), **C. Weygand** (Leipzig), **H. Winterstein** (Breslau), **O. Wintersteiner** (Baltimore), **F. Zaribnicky** (Wien), **R. Zeynek** (Prag), **R. Zsigmondy** (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen: pag.

E. Schilow: Die pneumatische Apparatur der Mikromaßanalyse 163

A. Friedrich: Ueber die quantitative mikroanalytische Bestimmung von Methoxyl und Aethoxylgruppen 185

A. Friedrich: Modifizierter Apparat zur quantitativen mikroanalytischen Bestimmung des Alkyls an Stickstoff 195

F. Halla: Bemerkungen zur Stickstoffbestimmung nach Dumas 202

K. Heller: Mikrobestimmung von Schwefel, Phosphor und Arsen in organischen Substanzen nach der Methode von O. Gasparini 208

K. Heller und P. Krumholz: Beiträge zur systematischen Tüpfelanalyse 213

A. Niethammer: Schmelzpunktbestimmungen auf dem Mikroskoptische mit Hilfe eines Thermoelementes 223

A. Niethammer: Azetaldehydbestimmungen mit Hilfe des Griebelschen Mikrobecherchens 227

A. Martini: Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse 231

A. Martini: Ueber das Vorkommen von Nickel in Knochen 235

A. Martini: Mikrokristalloskopie in den Gelen 236

Sammelreferat: Das Jod. Von Th. Fellenberg und M. Steiner 242

Referate 268

Bücherschau 297

Verschiedenes 299

Mit 13 Abbildungen im Text und einer Tafel.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & Co.
WIEN UND LEIPZIG.

Jetzt vollständig:

Mikrochemie der Arzneimittel u. Gifte

Von Dr. phil. et Mr. pharm.
Adolf Mayrhofer
Privatdozent der Universität Wien,
Assistent im Pharmakognostischen Institut.

I. Teil: Die offizinellen anorganischen Säuren und ihre Salze. Mit 53 Abbildungen im Text. XII und 285 Seiten. 1923.
RM 8.40, geb. RM. 10.40.

II. Teil: Die Arzneimittel organischer Natur. Mit 24 Abbildungen im Text und 15 Tafeln. X und 270 Seiten. 1928. RM. 16.—, geb. RM. 18.40.

Verlag von Urban & Schwarzenberg in Berlin und Wien

Das Werk ist ein vortrefflicher Führer für die mikrochemische Untersuchung der Arzneimittel und Gifte, der durch seine übersichtliche und leichtfaßliche Darstellung auch dem mit der mikrochemischen Methodik nicht Vertrauten ein rasches Einarbeiten in dieses Sondergebiet ermöglicht.

INHALTSÜBERSICHT.

I. Teil: Einleitung — Allgemeiner Teil: Apparatur und Reagenzien — Mikrochemische Methoden im allgemeinen. — Spezieller Teil: Allgemeine Einteilung. — Metalle (Kationen): Ammonium — Natrium — Kalium — Lithium — Magnesium — Calcium — Strontium — Barium — Eisen — Aluminium — Chrom — Mangan — Zink — Nickel — Kobalt — Kupfer — Wismut — Cadmium — Blei — Quecksilber — Arsen — Zinn — Antimon — Silber — Gold — Platin — Aqua destillata. — Metalloide (Anionen). — Anorganische Säuren. — Organische Säuren. — Tabellen. Systematischer Gang zur Analyse eines Gemisches. — Anhang.
II. Teil: Allgemeiner Teil: Einleitung — Spezielle für die Untersuchung von Arzneikörpern organischer Natur wichtige Mikromethoden — Mineralogische Methoden — Qualitative Mikromethoden zur Untersuchung der Drogen. — Spezieller Teil: Einleitung — Kohlenwasserstoffe — Alkohole — Aldehyde und Ketone — Organische Säuren — Ester — Stickstoffhaltige Verbindungen organischer Natur — Amine — Heterozyklische Basen — Alkaloide — Alkaloide der Puringruppe. — Sachregister. — Namenregister.

Die Besprechung des Werkes
im vorliegenden Hefte dieser Zeitschrift sei hiermit gefl. Beachtung empfohlen!

Originalabhandlungen.

Die pneumatische Apparatur der Mikromaßanalyse.

Von Eugen Schilow.

(Polytechnisches Institut zu Iwanowo-Woznessensk, U. S. S. R.)

In den Jahren 1925 bis 1928 habe ich ein neues Titrierverfahren erfunden und ausgearbeitet. Im Gange der Entwicklung der Methode wurden mehrere Mitteilungen in verschiedenen Zeitschriften veröffentlicht[1], und ist in unterstehenden Zeilen das Wesentlichste, was bis zur Zeit seinen Wert aufrecht erhalten hat, mit neuen Beobachtungen und Messungen zusammengestellt.

Das Prinzip des pneumatischen Dosierens von Flüssigkeiten.

Ein Stempel S (Fig. 1) bewegt sich in einem Zylinder, der durch eine elastische Membrane M luftdicht geschlossen ist. Die Höhle des Gerätes ist mit einer Röhre B, die in eine dünne Spitze ausläuft und eine Flüssigkeit enthält, verbunden. Bei Bewegung des Stempels in der einen oder anderen Richtung sinkt, beziehungsweise steigt der Druck im System. Die elastische Membrane wirkt den Druckänderungen entgegen, indem sie sich bei Entfernung des Stempels nach innen, bei Näherung nach außen krümmt.

Diese Kombination der druckändernden Vorrichtung mit dem Regulator, der diesen Aenderungen entgegenwirkt, stellt die wesentlichste Eigentümlichkeit des neuen Dosierungsverfahrens dar. Sie ist für die Zwecke der Mikromaßanalyse besonders geeignet.

Wollen wir uns vorstellen, daß die Auslaufspitze einer gefüllten Bürette (Fig. 1) in keine Flüssigkeit getaucht ist. Die Flüssigkeit in der Bürette befindet sich dann unter der Einwirkung von Kapillarkräften, welche in der Auslaufspitze ihren Sitz haben, und vom Luftdrucke, der durch die Membrane reguliert wird. Daraus ergeben sich zwei wichtige Folgerungen.

Erstens ist die Flüssigkeitssäule in der Bürette in gewissem Maße stabil. Auf einer gewissen, im allgemeinen nicht langen Strecke erzeugt die Bewegung des Stempels S weder das Ausfließen der Flüssigkeit,

[1] Ztschr. angew. Chemie 39 (1926), 232, 582; Ztschr. anal. Chemie 70 (1927), 23, 35; 72 (1927), 261; 76 (1929), 212; Journ. chem. Ind. (russ.) 2 (1925), 66 (1926), 568, 826; 4 (1927), 541, 995.

noch das Einsaugen von Luft. Wenn der Stempel befestigt ist, zeigt die Flüssigkeitssäule Stabilität bei Schwankungen der Lufttemperatur und bei nicht sehr starkem Stoßen. Je dünner die Auslaufspitze und je voller die Ausgleichung der Druckänderungen durch Membranenelastizität ist, desto stabiler ist das Gleichgewicht der Flüssigkeit in der Röhre.

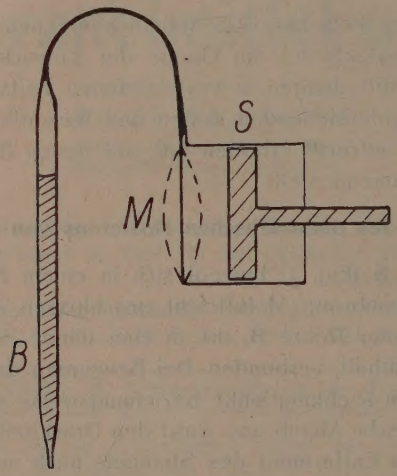


Fig. 1.

Zweitens hat die ins Gleichgewicht gebrachte Flüssigkeit die Eigenschaft, auszufließen, wenn die Auslaufspitze eine benetzende Oberfläche, zum Beispiel die Gefäßwand, berührt. Diese Eigentümlichkeit erlaubt beliebig kleine Flüssigkeitsmengen zu dosieren. Die Menge von ausfließender Flüssigkeit hängt, bei gleicher Berührungsdauer, von der lichten Weite der Auslaufkapillare und vom Druck im System ab. Wenn die lichte Weite der Kapillare 0,2 bis 0,4 mm beträgt, dosiert man leicht 0,001 bis 0,0005 ccm. Bei noch feineren Auslaufspitzen gelingt es, die Genauigkeit des Dosierens zehnmal und noch mehr zu erhöhen.

Diese Verfeinerung des Dosierens bildet den größten Vorteil des neuen Verfahrens. In der Tat fällt die Dosierungsgenauigkeit einer gewöhnlichen Hahn- oder Quetschhahnbürette wesentlich mit dem Volumen eines Tropfens, das heißt zirka 0,025 ccm, zusammen. Damit wird das minimale Volumen bestimmt, das für eine genaue Titration notwendig ist, denn wenn der Fehler 0,1% nicht übertreffen soll, sind offenbar zu jeder einzelnen Titration mindestens 25 ccm notwendig.

Besondere Kunstgriffe erlauben allerdings die Teile eines Tropfens zu dosieren, doch sind diese im allgemeinen langwierig und zeitraubend, dabei machen die Mängel des Hahnes die erreichte Genauigkeit oft sehr problematisch[2].

In dem neuen Verfahren wird das minimale Volumen der Titrierlösung durch die Dosierungsgenauigkeit nicht mehr begrenzt. Es entsteht also die Möglichkeit, Titrationen in kleinen und sehr kleinen Volumina genau auszuführen.

Die Vorteile des neuen Verfahrens weisen die Büretten mit dem oberen Hahn nicht auf, welche vielfach vorgeschlagen wurden[3], doch niemals Verbreitung fanden. In der Tat sind dieselben schwer regulierbar; sie lassen die Lösung beim Stehen ausfließen usw.[4] und haben dabei nicht die Eigenschaft, die Flüssigkeit beim Berühren der Glaswand ausfließen zu lassen. Die Genauigkeit des Dosierens der Bürette mit dem oberen Hahn unterscheidet sich also nicht von der der gewöhnlichen Bürette. Die brauchbarste Bürette mit dem oberen Hahn ist wahrscheinlich die Mikrobürette von Benedetti-Pichler (l. c.).

Ein anderes System der hahnlosen Bürette wurde von Emich und Wermuth[5], dann von P. Rehberg[6] vorgeschlagen. In diesen Büretten wird das Ausfließenlassen der Lösung durch einen mit einer Schraube beweglichen, in Quecksilber eintauchenden Stahlzylinder erzeugt. Zweifelsohne kann man mit Hilfe von Büretten solcher Art in manchen Fällen genaue Titrierungen ausführen. An Einfachheit und Bequemlichkeit stehen aber diese Büretten den von mir beschriebenen Büretten mit pneumatischem Regulator wesentlich nach.

Pneumatische Regulatoren.

Man kann auf verschiedene Weise die Idee des pneumatischen Apparates verwirklichen, der in Fig. 1 abgebildet ist.

Die erste Form, welche ich benutzte, ist in Fig. 2 dargestellt. Das Gerät ist aus zwei Gefäßen zusammengestellt, welche mit Kautschukröhren verbunden und mit einer schweren Flüssigkeit gefüllt sind.

---

[2] Vgl. W. Geilmann und R. Höltje, Ztschr. anal. Chemie 167 (1927), 113.

[3] Die Literaturzusammenstellung, welche man freilich noch ergänzen könnte, siehe bei Benedetti-Pichler, Ztschr. anal. Chemie 73 (1928), 201.

[4] Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse (1910) 35.

[5] Wermuth, Diss. (1914); Stähler's Handbuch der Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie II (2), 671.

[6] Biochem. Journ. 19 (1925), 270. Die Modifikation von L. Pincussen, Ztschr. biol. Chemie 186 (1927), 32.

Ich verwendete konzentrierte Lösungen von Na_2HgJ_4 und $BaBr_2$, W. Geilmann und R. Höltje, l. c., haben konzentrierte Lösung von $Pb(ClO_4)_2$ (spez. Gew. 2,4) empfohlen. Die Gefäße sind an den

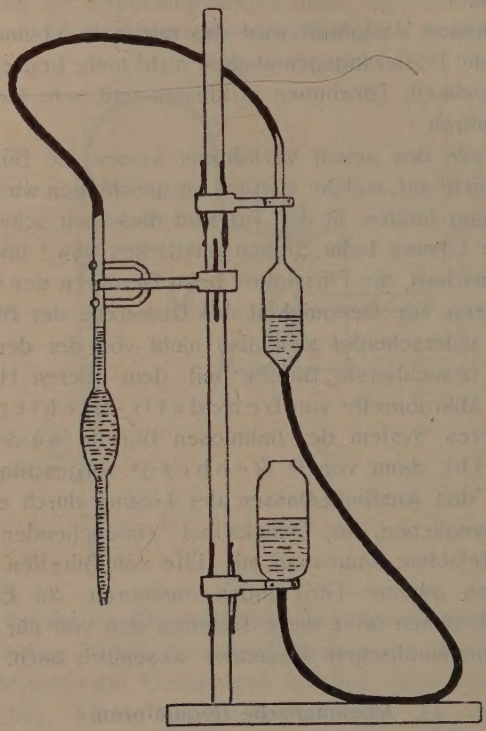


Fig. 2.

Schlittenvorrichtungen befestigt, welche man leicht auf dem Stativstabe bewegen kann. Man vermindert beziehungsweise vergrößert den Druck im Apparat, indem man den Abstand zwischen den Gefäßen verändert. Das Gerät entspricht im wesentlichen dem Membranenregulator (siehe unten), doch steht es dem letzteren an Sicherheit und Bequemlichkeit wesentlich nach. Sein Vorteil besteht darin, daß es leicht aus den Teilen zusammengestellt sein kann, die in jedem Laboratorium vorhanden sind.

Membranenregulator.

Es ist nicht notwendig, einen besonderen Stempel anzuwenden, wie das in Fig. 1 abgebildet ist. Die Membrane selbst kann als Stempel

dienen, wenn man diese mit Hilfe einer entsprechenden Vorrichtung auf und ab bewegt. Die freien Teile derselben wirken dann wie ein Druckregulator. Auf diese Weise erhalten wir einen Membranenregulator, der verschiedene Formen haben kann.

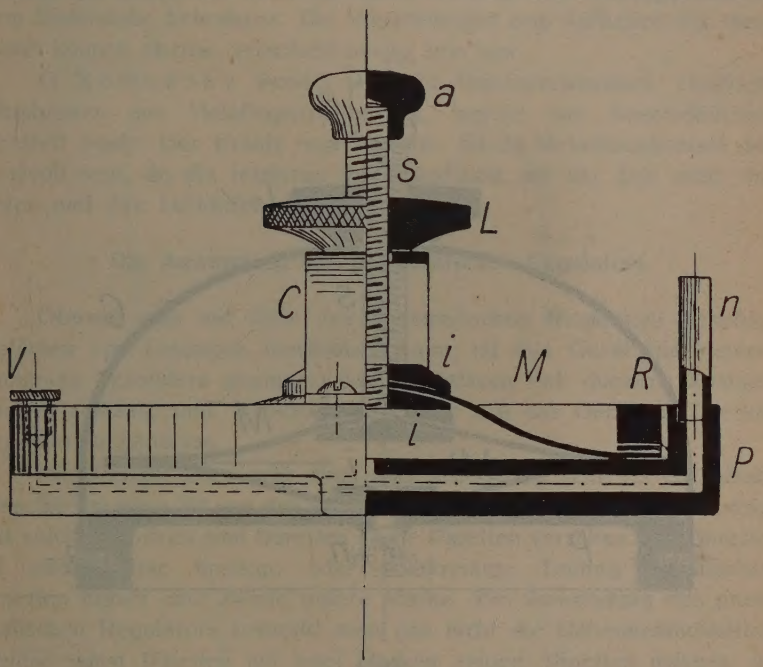


Fig. 3.

Man kann ein- und zweimembranige Regulatoren unterscheiden. Die erste Form ist im Halbdurchschnitt in Fig. 3 dargestellt. Eine Gummimembrane **M** ist auf der Unterplatte **P** durch den Ring **R** befestigt, der mit dem Rand der Unterplatte zusammengeschraubt ist. Die Membrane ist im Zentrum mit der Schraube **s** durch die Scheiben **i, i** verbunden. Man kann diese mit der Schraubenmutter **L**, welche an der Klammer **C** liegt, auf und ab bewegen. Die Röhre **n** verbindet das Gerät mit dem Meßgeräte. Ein Ventil **V** läßt die Luft ohne Abtrennung der Geräte in den Apparat eintreten, was manchmal wünschenswert ist. Das Köpfchen **a** dient zum schnellen Einsaugen der Flüssigkeit. Man zieht dazu die Schraube **s** nach oben und versetzt die Schraubenmutter durch den Stoß des Fingers in Drehung, bis sie die Klammer **C** erreicht. Der

Schraubengang muß so gemessen sein, daß eine Umdrehung die Schraube um etwa 4 bis 5 mm bewegt.

Die Konstruktion des Apparates mit der doppelten Membrane ist aus der Fig. 4 ersichtlich. Zwei Membranen **M** und **M'** sind am Rand zusammengeklebt. Zur Zeit befestige ich noch den Rand mit flachen

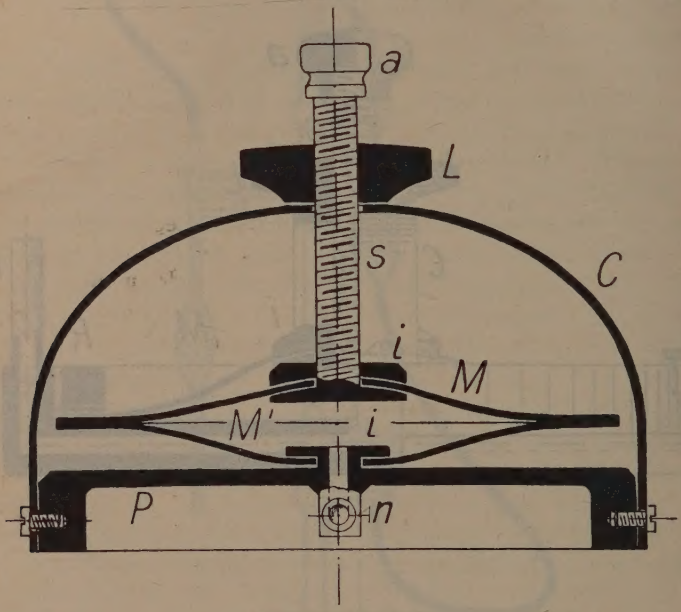


Fig. 4.

Ringen, doch wäre es besser, spezielle flache Gummikappen zu haben, da dadurch das Gerät kompakter sein würde. Die untere Membrane ist mit der Unterplatte zusammengeschraubt. Im übrigen fällt diese Vorrichtung mit der ersten Form zusammen.

Membranen von guter elastischer Sorte müssen etwa 0,4 bis 1 mm dick sein. Das Volumen **V**, das ein Membranenregulator einzusaugen imstande ist, hängt von dem Radius **R** einer Membrane ab. Das ungefähre Verhältnis drückt $V = \frac{R^3}{3}$ aus. Die Kapazität eines Gerätes beträgt also etwa 5, 20, 50 ccm, wenn der Durchmesser 5, 8, 11 cm gleich ist. Bei der doppelten Membrane ist die Kapazität des Gerätes zweimal größer, also $\frac{2\,R^3}{3}$ gleich.

Die pneumatischen Apparate müssen ganz luftdicht sein; es ist die notwendigste Bedingung der sicheren Arbeit.

Die beschriebenen Konstruktionen haben sich bei der Arbeit gut bewährt. Andere Modifikationen des Regulators sind nicht ausgeschlossen. Man kann zum Beispiel die Membrane mit einer Klemme an dem Stativstabe befestigen. Die Vorrichtungen zum Aufheben der Membrane können ebenso verschiedenartig sein usw.

G. Komowsky wendet statt der Gummimembranen elastische Membranen aus Metallegierungen an, welche wie Aneroidbüchsen geriffelt sind[7]. Der Ersatz von Gummi- durch Metallmembranen soll wertvoll sein, da die letzteren ihre Elastizität mit der Zeit nicht verlieren und ihre Luftdichtheit besser erhalten.

Die Anwendung des pneumatischen Regulators.

Obwohl man mit Hilfe des pneumatischen Regulators beliebige Volumen von Lösungen handhaben kann, ist das Gerät für kleinere Volumina besonders geeignet, da im letzteren Fall dünnere Auslaufspitzen zulässig sind. Insbesondere eignet sich das Gerät zu Zwecken der Mikromaßanalyse.

Die Auslaufspitze muß dünn und fest genug sein. Es ist ratsam, dieselbe um etwa 30° von der Vertikalen abzubiegen, wie das Fig. 5 zeigt. Mit solchen Spitzen sind Büretten sowie Pipetten versehen. Für Büretten ist zweifelsohne kreisige oder halbkreisige Teilung vorzuziehen. Pipetten haben eine zweite untere Marke. Bei Anwendung des pneumatischen Regulators bemerkt man gar nicht die Unbequemlichkeiten, welche sonst Pipetten mit zwei Marken zeigen. Pipetten müssen, um leichtes Abfließen zu gewährleisten, spindelgleiche Form haben, da die Vorsprünge und steile Krümmungen die Benetzung vergrößern. Die Kautschukröhren, die ein Meßgerät mit einem Regulator verbinden, müssen stark genug sein, um den Druckänderungen nicht nachzugeben. Im übrigen dürfen sie ohne Nachteil ziemlich lang sein; die Anwesenheit der überschüssigen Luft im Gerät ist zwar schädlich, doch werden Störungen nur dann bemerkbar, wenn das Luftvolumen groß im Vergleich zum Volumen der Lösung in der Bürette ist.

Nur bei sehr unvorsichtiger Arbeit kommt es vor, daß die Luft in die Auslaufspitze dringt und die Lösung in die Kautschukröhren steigt. Zum Vermeiden von solcher Gefahr kann man eine Verengung über

[7] Journ. der Chem. Ind. (russisch) 5 (1928), 756, und private Mitteilungen.

der Auslaufspitze machen (Fig. 5). Diese einfache Vorrichtung entspricht gänzlich ihrem Zweck, ist jedoch im allgemeinen nicht notwendig. Bei Quecksilberkalibration (siehe unten) ist dieselbe mehr von Nutzen.

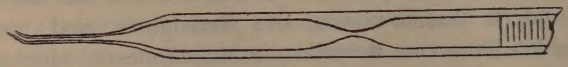


Fig. 5.

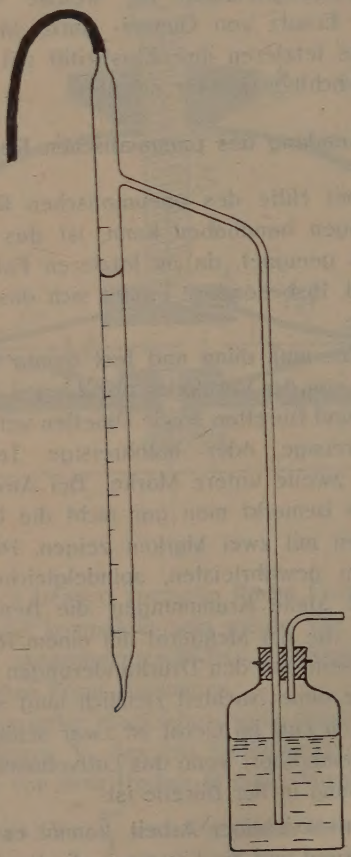


Fig. 6.

Eine hahnlose Bürette kann mit Vorratsflaschen üblicherweise verbunden werden. Besonders geeignet ist die Konstruktion, die in

Fig. 6 dargestellt ist. Ist der Niveauunterschied in der Flasche und der Auslaufspitze nicht sehr groß, so ist es nicht nötig, die Auslaufspitze beim Einsaugen zuzuschließen.

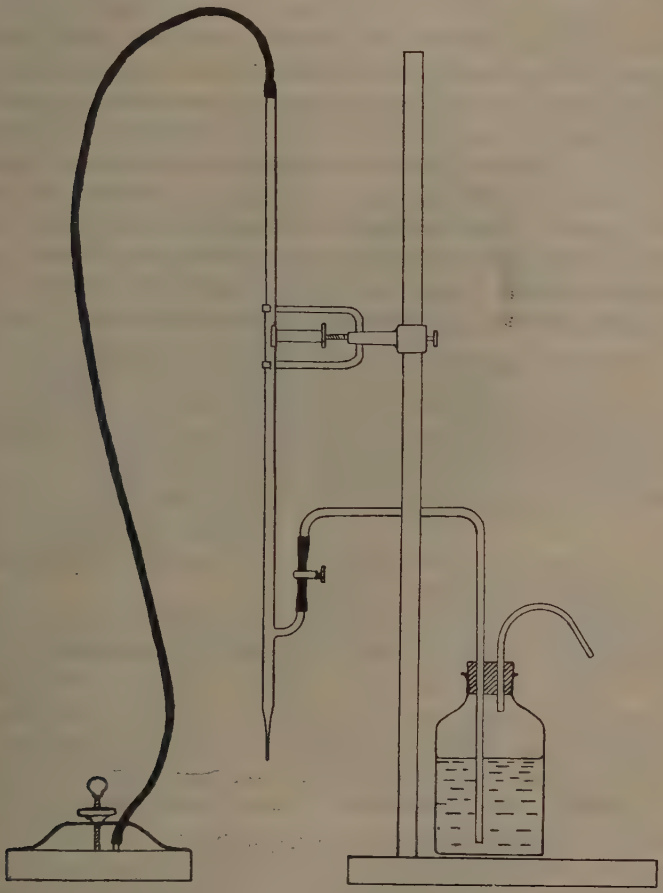


Fig. 7.

Wenn die Verwendung von Quetsch- und Glashähnen vermieden werden soll, macht man von dem in Fig. 7 dargestellten System Gebrauch. Beim Füllen muß man die Auslaufspitze mit dem Finger zuschließen.

Die Arbeit mit dem Regulator macht keine Schwierigkeiten. Man kann die Lösung im Strahl oder in Tropfen ausfließen lassen und das Ausfließen im geeigneten Moment einstellen.

Für die genaue Meniskuseinstellung oder am Ende einer Titration berührt man mit der Spitze die benetzte Wand eines Gefäßes, nach dem Entfernen der Spitze von der Wand bleibt die Flüssigkeit sofort stehen.

Man wäscht die Pipetten und Büretten mit Hilfe eines Pneumoregulators. Wenn man Bichromat-Schwefelsäure anwendet, ist es ratsam, die Röhre des Regulators mit der Bürettenspitze zu verbinden, da das Durchsaugen einer zähen Flüssigkeit durch eine dünne Kapillare schwierig ist. Von allen Mitteln, die zur Reinigung verwendet werden, wirkt heiße Chrom-Schwefelsäure zweifelsohne am wirksamsten. Durch mehrere spezielle Messungen wurde festgestellt, daß das Volumen von Gefäßen nach dieser Behandlung sich praktisch nicht ändert.

Die Titriergefäße müssen gleicherweise gereinigt werden, da beim pneumatischen Dosieren gute Benetzbarkeit von Wichtigkeit ist.

Die Quecksilbermethode der Eichung von Büretten.

Zur Eichung von kleinen Büretten kann ein sehr bequemes und schnelles Quecksilberverfahren verwendet werden; diese Methode ist dem bekannten Verfahren der Thermometereichung ähnlich.

Man verschiebt nämlich mit Hilfe eines Pneumoregulators in einer senkrecht gestellten[8] Bürette die auf Wasser oder einer anderen Flüssigkeit liegende Quecksilbersäule und beobachtet Längenänderungen in verschiedenen Teilen der Bürette.

Es ist selbstverständlich, daß dieses Verfahren nur bei ziemlich engen Röhren angewandt werden kann. Eine Quecksilbersäule, unabhängig von ihrer Länge, sinkt nicht in die unterhalb liegende Wasserschicht, wenn der Durchmesser der Röhre nicht 3 mm übertrifft, oder mit anderen Worten, wenn 1 ccm zirka 14,1 cm Skalenlänge einnimmt. Etwas weitere Quecksilbersäulen kann man noch unterstützen, wenn man Quecksilber über konzentrierte Natriumchloridlösung schichtet. Es gelingt, noch weitere Röhren zu eichen, wenn man eine Luftblase zwischen der Quecksilbersäule und der unterhalb liegenden Flüssigkeit einführt. Dann sinkt eine Quecksilbersäule noch nicht, wenn der Durchmesser der Röhre 4,2 mm gleich ist, das heißt, wenn 1 ccm zirka 7,2 cm Skalenlänge einnimmt.

Die Eichung. Man hat in einem Gläschen Quecksilber unter Wasser, welches etwas $SO_2 + HCl$ oder Essigsäure oder NaCl oder

[8] Die Eichung von weiteren Röhren in horizontaler Lage in der Luft oder in der Lösung ist unzulässig, da diese Menisken unregelmäßige Form haben und die Uebereinstimmung einzelner Ablesungen nicht genügend ist.

dergleichen Substanzen enthält, welche die Reinheit der Quecksilberoberfläche erhalten. Man saugt mit Hilfe des Pneumoregulators in die Bürette etwas Lösung, dann Quecksilber und dann wieder Lösung. Die Quecksilbersäule verschiebt sich mit der Lösung zusammen und kann an jedem beliebigen Punkt der Bürette zum Stehen gebracht werden.

Besitzt die Bürette eine Weite (siehe oben), daß die Quecksilbersäule schon in die wässerige Schichte sinkt, aber über Luft noch erhalten werden kann, so ändert sich die Prozedur etwas. Nachdem das Quecksilber bis zu erwünschter Höhe aufgehoben ist, setzt man die Büretten-spitze in die Lösung ein, bringt die Lösung ins Gleichgewicht und zieht die Bürette aus der wässerigen Schichte heraus. Dann vermindert man den Druck, damit die Luft in die Bürette eintrete, setzt nun die Auslaufspitze alsbald in die Lösung ein und bringt die Quecksilber-Luft-Lösungssäule ins Gleichgewicht. Nun kann die Quecksilbersäule bewegt und auf jede beliebige Stelle eingestellt werden. Man muß dabei bemerken, daß die Säule sehr schnell emporsteigt, wenn Flüssigkeit aus der Auslaufspitze durch Luft verdrängt ist. Darum muß man die Spitze beim Lufteinlaß möglichst nahe der Lösungsoberfläche halten, um nach dem Eintritt von Luft die Spitze sofort in die Lösung tauchen zu können. Ganz ruhig arbeitet man, wenn man Büretten anwendet, welche Sicherheitsverengung (Fig. 5) haben.

Man trennt die Säulen von bestimmter Länge ab, wenn man das Volumen des ungraduierten Teiles einer Bürette durch einmaliges Einsaugen bestimmt hat. Zur Abtrennung von kürzeren Säulen muß man einen markierten Millimeterpapierstreifen an dem ungraduierten Teil ankleben.

Wenn die Bürette unten eine Seitenröhre zur Verbindung mit der Vorratsflasche hat, setzt man eine Auslaufspitze an das obere Ende der Bürette mit Kautschuk an und kalibriert die Bürette in umgekehrter Lage.

Beobachtungen und Berechnungen.

Die Quecksilbereichung gibt nur relative Werte, darum muß der Wert mindestens einer Ablesung, am besten das volle Volumen der Bürette genau bekannt sein, beziehungsweise durch Auswiegung bestimmt werden[9].

[9] Man kann selbst diese einzige Wägung umgehen, wenn man eine Standardbürette von zirka demselben Querschnitt wie die eichende Bürette zur Hilfe nimmt. Man verbindet dann die Büretten mit einer Kautschukröhre und man verschiebt Quecksilbersäulen von passender Länge aus einer Bürette in die andere.

Die Eichung besteht darin, daß man das bekannte Volumen V_0 in m Teile zerlegt und mit diesen $\frac{1}{m}$ Teilen die Bürette durchmißt.

Das Volumen V_0 nehme N Teilungen ein. Daraus ist das mittlere Volumen einer Teilung V_0/m gleich. Man trennt eine Quecksilbersäule, die möglichst nahe das Volumen N/m Teilungen einnimmt. Man stellt den oberen Meniskus[10] aufeinanderfolgend auf O, $\frac{N}{m}$, $\frac{2N}{m}$, ... N, $N+\frac{N}{m}$, und bemerkt die entsprechende Stellung des unteren Meniskus

$$\frac{N}{m}+d_1,\ \frac{2N}{m}+d_2,\ \frac{3N}{m}+d_3,\ \ldots\ N+\frac{N}{m}+d_{m+1},\ N+\frac{2N}{m}+d_{m+2},$$

wobei alle d in Bruchteilen einer Teilung ausgedrückt sind, und können positiv oder negativ sein.

Wenn die Bürette nicht sehr ungleichmäßig ist, kann man annehmen, daß jedes d das Volumen $\triangle = d \cdot \frac{V_0}{N}$ einnimmt. Wenn x das Volumen, welches zwischen zwei Gipfeln beider Quecksilbermenisken enthalten ist, so sind die Volumina gleich:

$$\left.\begin{array}{rl}
x - d_1 \cdot \frac{V_0}{N} & \text{auf der Strecke von } O \text{ bis } \frac{N}{m} \\
x - d_2 \cdot \frac{V_0}{N} & \text{" " " " } \frac{N}{m} \text{ " } \frac{2N}{m} \\
\ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
x - d_m \cdot \frac{V_0}{N} & \text{" " " " } N-\frac{N}{m} \text{ " } N \\
x - d_{m+1} \cdot \frac{V_0}{N} & \text{" " " " } N \text{ " } N+\frac{N}{m} \\
\ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{array}\right\} \quad \ldots\ldots (1)$$

Nun haben wir, indem wir von O bis N summieren:

$$V_0 = mx - \frac{V_0}{N}(d_1+d_2+\ldots+d_m) = mx - \frac{V_0}{N}\sum d$$

Daraus:

$$x = \frac{V_0}{m}\left(1+\frac{\sum d}{N}\right) \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

Indem wir die Größe x in die Gleichungen (1) einsetzen, erhalten wir die Werte der Volumina nach je $\frac{N}{m}$ Teilungen.

[10] Bei Eichung mit der Luftblase ist es besser, Ablesungen an dem oberen Ende zu machen, da der untere Meniskus ein etwas kompliziertes Bild darstellt.

Beispiel. Es wird eine in 150 Teile geteilte Bürette vom Inhalt 1,4005 ccm an drei Punkten geeicht.

$\frac{V_0}{N}$ ist $\frac{1,4005}{150} = 0,009337$ gleich. Bei der Einstellung des oberen Meniskus auf 0 dann 50 und 100 findet man, daß der untere Meniskus aufeinanderfolgend 50,25, 98,8 und 148,75 zeigt.

Daraus $\sum d = 0,25 - 1,2 - 1,25 = -2,2$.

Nach der Gleichung (2):

$$x = \frac{1,4005}{3}\left(1 - \frac{2,2}{150}\right) = 0,4600$$

Setzen wir die Größe x in die Gleichungen (1) ein, erhalten wir:

$$V_{0-50} = 0,4600 - 0,25 \,.\, 0,009337 = 0,4577$$
$$V_{50-100} = 0,4600 + 1,2 \,.\, 0,009337 = 0,4712$$
$$V_{100-150} = 0,4600 + 1,25 \,.\, 0,009337 = 0,4716.$$

Wenn die Bürette sehr ungleichmäßig ist, ist es genauer, zur Berechnung von Korrekturen $\triangle$ den mittleren Wert einer Teilung nicht auf der ganzen Skala wie $\frac{V_0}{N}$, sondern auf den kleineren Strecken der Skala in der Nähe von der gesuchten Stelle zu nehmen. Man kann zum Beispiel die Bürette nach je 10 Teilungen eichen, die Volumina V_n jeder 10 Teilungen, wie oben angegeben, zu berechnen und dann die Korrekturen aus der Gleichung

$$\triangle = \frac{V_n}{10} \,.\, d$$

berechnen.

Es ist unzulässig, mit einer kleinen Quecksilbersäule zu kalibrieren und dann die erhaltenen Volumina zu summieren, da beim Summieren Fehler sich zu sehr häufen können. Man muß mit möglich langen Säulen eichen und bei Berechnung Abschnitte so auserwählen, daß möglichst wenig Addenden notwendig sind.

Resultate des Quecksilberverfahrens stimmen vortrefflich mit der gewöhnlichen Methode der Eichung durch Wasserauswiegen[11]. Das Quecksilberverfahren ist aber viel schneller und bequemer, da es lästige Wägungen, Wartezeit und Temperaturkorrektur ausschließt.

Die Untersuchung der kleineren Pipetten und Büretten.

Wie oben angeführt, gibt die Genauigkeit des pneumatischen Dosierens prinzipiell die Möglichkeit, Titrationen in sehr kleinen Volumina auszuführen. Es war jedoch notwendig, zu untersuchen, in welchem

[11] Ztschr. anal. Chemie 70 (1927), 35; 72 (1927), 261.

Maß die Erscheinungen, die von dem Anhaften der Flüssigkeit an die Gefäßwand abhängen, die Genauigkeit der Bestimmung beeinflussen. In der Tat wächst die spezifische Oberfläche eines Gefäßes bei der Verminderung des Volumens, und zwar nimmt die spezifische Oberfläche einer zylindrischen Röhre um $\sqrt{n}$-mal zu, wenn das Volumen bei unveränderter Höhe sich n-mal verkleinert. In der Beachtung der Bedeutung der Oberflächenerscheinungen habe ich die Größe des Nachflusses und des Benetzungsrückstandes bei kleinen Meßgefäßen bestimmt. Die meisten Messungen wurden mit 1 bis 3 ccm-Büretten ausgeführt, zum Teil wurden aber auch größere und sehr kleine Gefäße (bis 0,4 ccm) untersucht.

Der Versuch hat gezeigt, daß bei kleinen Volumina Nachfluß nur bei sehr großer Geschwindigkeit des Ausfließens stattfindet. Wenn man die Lösung mit der Geschwindigkeit 10 bis 20 lin. cm in 1 Minute ausfließen läßt, so ändert sich der eingestellte Meniskus nicht mehr. Wenn bei solcher Geschwindigkeit die Lösung doch nachfließt, ist das ein Zeichen, daß das Gefäß gereinigt werden muß. Nur bei sehr großer Ausfließgeschwindigkeit bemerkt man einen Nachfluß[12].

Die Benetzungsbedingungen sind nicht so einfach.

Die Masse des Benetzungsrückstandes hängt von der Geschwindigkeit des Abfließens ab, und Aenderungen können Meßresultate bemerkbar beeinflussen. Folgende Messungen erklären die Bedeutung der Benetzung. Eine 1,25 ccm hahnlose Bürette, deren angefeuchteter Teil 16,5 cm betrug, wurde gewogen, anfangs trocken, dann nach dem gleichmäßigen Ausfließen von Wasser während einer bestimmten Zeit. Die beobachteten Werte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

t Min.	C cm/Min.	a cmm	$\frac{a}{10V}$ %	$\frac{a}{S}$ cmm
1	16,5	4,2	0,34	0,26
2	8,2	3,0	0,24	0,19
3	5,5	2,2	0,18	0,14
4	4,1	1,8	0,14	0,11
5	3,3	1,7	0,14	0,11
6	2,8	1,4	0,11	0,09
7,5	2,1	1,3	0,10	0,08

[12] Vgl. W. Geilmann und R. Höltje (l.c.).

t ist die Ausfließdauer in Minuten;

C die Ausfließgeschwindigkeit in lin. cm pro Minute;

a die Benetzung in cmm;

$\frac{a}{10V}$ das prozentuale Verhältnis von Benetzung zum Totalvolumen;

$\frac{a}{S}$ die Benetzung von 1 qcm in cmm.

Das Volumen des Häutchens nimmt mit der Verminderung der Ausfließdauer ständig ab. Die Grenzwerte der Tabelle unterscheiden sich um 0,24% vom Totalvolumen. Daraus folgt, daß es bei genaueren Messungen notwendig ist, eine bestimmte Dauer des Ausfließenlassens einzuhalten oder diese lang genug festzuhalten.

Zum Vergleich seien Benetzungswerte einer gewöhnlichen Bürette angeführt. Ihr Inhalt betrug 27,6 ccm, der benetzte Teil war 46 cm lang. Die Bestimmung des Benetzungsrückstandes wurde in der Weise modifiziert, daß Wasser aus einem gewogenen Glas in die trockene Bürette eingesaugt und während einer bestimmten Zeit zurückgegossen wurde. Die Differenz von zwei Wägungen ergab das Gewicht des Häutchens. Eine Korrektur auf Wasserverdunstung während der Messung wurde eingetragen. Die Resultate sind in Tabelle II enthalten.

Tabelle II.

t Min.	C cm/Min.	a cmm	$\frac{a}{10V}$ %	$\frac{a}{S}$ cmm
2	23	72	0,26	0,58
3	15	66	0,24	0,53
5	9,2	44	0,16	0,35
7	6,6	47	0,17	0,38
15	3	28	0,10	0,22

Diese Zahlen beweisen, daß für gewöhnliche Büretten dieselbe Abhängigkeit der Benetzung von der Auslaufzeit besteht wie für kleinere Geräte. Ein Unterschied besteht aber darin, daß bei gleicher Auslaufgeschwindigkeit Werte von $\frac{a}{10V}$ kleiner für größere Büretten sind.

In Fig. 8 sind als Abszissen die Ausflußzeiten von 10 lin. cm, als Ordinaten die Größen $\frac{a}{10V}$ aufgetragen. Die Kurve I entspricht der kleineren (Tabelle I), die Kurve II der größeren (Tabelle II) Bürette.

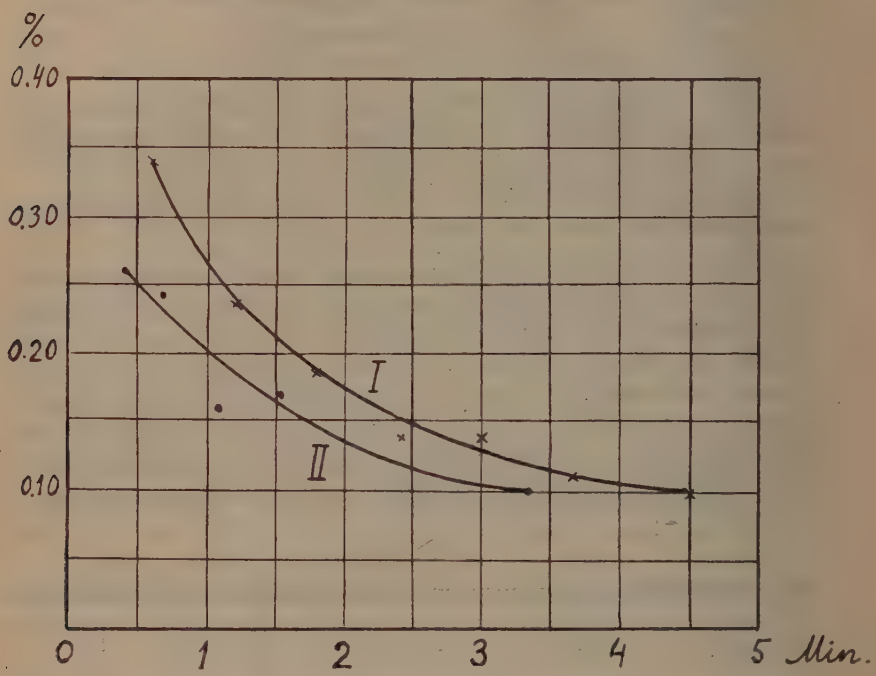


Fig. 9.

Man sieht, daß I steiler fällt. Bei relativ großen Auslaufgeschwindigkeiten muß also die Auslaufzeit für kleinere Gefäße sorgfältiger beachtet werden.

Es ist bemerkenswert, daß der Benetzungsrückstand auf Oberflächeneinheit $\frac{a}{S}$ unter gleichen Bedingungen viel kleiner für die kleinere Bürette ist. Dieses Verhältnis ist noch einmal durch die Tabelle III bestätigt, wo mehrere Messungen der Benetzung von Büretten von verschiedenem Durchmesser zusammengestellt sind[13].

[13] Zum Vergleich sind einige Zahlen den Tabellen I und II entnommen.

Tabelle III.

V ccm	t Min.	C cm/Min.	a cmm	$\frac{a}{10V}$ %	$\frac{a}{S}$ cmm
27,6	5	9	44	0,16	0,35
5	2	10	12,3	0,25	0,35
	5	4	9,4	0,19	0,27
2	2,5	1,2	1,4	0,07	$<0,2$[14])
1,73	2,5	10	6,5	0,37	0,3
1,25	1,7	10	3,2	0,26	0,20
	7,5	2	1,3	0,1	0,08
0,43	2	12	1,9	0,44	0,16
	2,5	10	1,5	0,35	0,13
	5	5	1,2	0,28	0,10
0,4	0,7	38	2,7	0,68	0,24
	5	5	1,1	0,28	0,10

Tabelle III zeigt wiederum, daß die Benetzung mit der Vergrößerung der Auslaufgeschwindigkeit zunimmt. Der Benetzungsrückstand auf der Oberflächeneinheit nimmt aber mit der Verminderung des Röhrendurchmessers ab. Als Resultat vergrößert sich $\frac{a}{10V}$ nicht viel, selbst bei den kleinsten Gefäßen. Dieses Verhältnis ist offenbar zur relativen Genauigkeit des Dosierens in kleinen Volumen sehr günstig[15].

Bei diesen Messungen wurde Temperatur nicht beachtet, da Versuche zeigten, daß die Benetzung mindestens für die kleineren Gefäße bei Temperaturänderungen von 10 bis 50° praktisch konstant ist.

---

[14] Eine Pipette.

[15] Alle meine Zahlen sind in Widerspruch mit den Messungen von W. Schlösser. Die Benetzungswerte von W. Schlösser sind zweifelsohne zu hoch, besonders für kleinere Büretten. In seinen Messungen beträgt der Benetzungsrückstand auf 1 qcm 2 bis 3 mg, während ich nur 0,2 bis 0,3 mg finde! Ich kann für diese Divergenz keine Erklärung finden. Vielleicht ist der Unterschied von Bedeutung, daß die Gefäße von Schlösser mit Alkohol, Aether und Seifenlösung gereinigt wurden (l. c. 62), während ich zur Reinigung Bichromat-Schwefelsäure anwendete.

W. Schlösser, Ztschr. angew. Chemie 17 (1903), 1034.

Gestützt auf diese Tatsachen, ist fast selbstverständlich, daß die Reproduzierbarkeit der kleineren Geräte sehr gut sein muß, wenn nur die Auslaufzeit kontrolliert wird. Das haben viele Kalibrierungen von Meßgeräten bestätigt. Als ein Beispiel seien hier die Kalibrierungswerte einer in 0,01 ccm geteilten Bürette mit der 20 cm langen Skala angeführt. Die Kalibrierung wurde nach den gewöhnlichen Regeln ausgeführt. Um Wasserabdunstung zu vermeiden, wurde ein Gläschen mit sehr engem Hals (eine spektroskopische Küvette) angewandt. Die Abdunstungskorrektion fällt dabei ganz weg. 10 lin. cm wurden während zirka 1 Minute ausfließen gelassen.

Tabelle IV.

Ablesung	Gefundene Volumina	Mittel
0,250	0,2530; 0,2526	0,2528
0,500	0,5027; 0,5024; 0,5029; 0,5034; 0,5029; 0,5030	0,5029
0,750	0,7551; 0,7552	0,7551
1,000	1,0069; 1,0059; 1,0062; 1,0060	1,0062
1,250	1,2567; 1,2567; 1,2552	1,2562
1,500	1,5071; 1,5074; 1,5073; 1,5066; 1,5059	1,5068

Die Tabelle IV zeigt, daß in keinem Fall die Abweichung vom Mittel 0,1% erreicht. Größere Genauigkeit könnte man nicht erwarten, da infolge nicht besonders feiner Teilstriche schon bei Meniskuseinstellung ein Fehler von etwa 1 cmm möglich war. Bei Kalibration von kleinen Pipetten erhält man oft Bestimmungsreihen, wo die Abweichungen vom Mittleren 0,02% nicht erreichen.

Der Uebergang von Wasser zu Lösungen ändert die Benetzungsgröße praktisch gar nicht. Die mehrfach reproduzierten Messungen haben gezeigt, daß eine kleine Bürette bis an 0,1 mg genau dasselbe Gewicht hat, gleichgültig ob diese mit 0,1-n $KMnO_4$, oder mit 0,1-n NaOH, oder mit Wasser angefeuchtet ist. Das hängt zweifelsohne davon ab,

daß der Benetzungsrückstand unter allen Bedingungen sehr klein im Vergleich mit dem Totalvolumen ist[17].

Das Ergebnis der Untersuchung der kleinen Meßgeräte ist offenbar für Maßanalyse in kleinen Volumen ganz günstig. Die Genauigkeit der kleinen Pipetten und Büretten, die mit einem Pneumoregulator verbunden sind, entspricht den Forderungen, welche man zur Zeit an die gewöhnlichen oder „großen" Meßgefäße stellt.

Die Titration in kleinen Volumen.

Pilch[18] war der erste, der in einer systematischen Untersuchung mit Hilfe eines komplizierten Titrierapparates gezeigt hat, daß die gewöhnlichen Methoden der Maßanalyse in Volum etwa 1 bis 3 ccm angewandt werden können. Seitdem haben sich die Beispiele von Titrationen in kleinen und sehr kleinen Volumen sehr vermehrt. Insbesondere bei Untersuchung von physiologischen Substanzen sind Titrationen in 1 bis 2 ccm weit verbreitet. Da dabei gewöhnlich Büretten von J. Bang oder andere Hahnbüretten angewandt werden, erreicht man nicht die Genauigkeit, die für Maßanalyse in großen Volumen gewöhnlich ist.

Ich hatte bei meinen Arbeiten keinen besonderen Anlaß, die Bestimmung von kleinsten Mengen durch Maßanalyse zu untersuchen. Vielmehr interessierte mich die Möglichkeit, die Menge der Titrierlösungen in Praxis der gewöhnlichen Maßanalyse zu vermindern. Dabei muß als eine Vorbedingung gelten, daß Ersparnis an Reagentien keineswegs zur Verminderung der Geschwindigkeit oder Bequemlichkeit des Titrierens Anlaß geben darf.

Darum wurden bei Untersuchung gewöhnliche Konzentrationen ($n/_{20}$ bis $n/_{10}$) angenommen und das Volumen der Titrierlösung nicht wesentlich unter 1 ccm vermindert.

Der Versuch zeigte, daß bei Einhaltung dieser Bedingungen die pneumatischen Titrationen in kleinen Volumen meistens ebensogut gelingen wie dieselben der gewöhnlichen Maßanalyse. In einigen Fällen sind aber besondere Vorsichtsmaßregeln notwendig.

Man führt Titrationen in Wägegläschen von weißem Glas oder in anderen passenden Gefäßen aus, deren Wandungen man bequem mit der

---

[17] Vgl. W. Schlösser und Grimm, Chem. Ztg. 30 (1906), 1070.

[18] Monatshefte für Chemie 32 (1911), 21.

Auslaufspitze berühren kann. Die gewöhnlichen Indikatorlösungen verdünnt man entsprechend, damit man 1 bis 2 Tropfen Indikator zu einer Titration nehmen kann. Man fügt die Titrierlösung tropfenweise oder längs der Wand hinzu und man beendet die Titration durch Berührung der Wandung. Den Umschlag beobachtet man am besten im zerstreuten Tageslicht, insbesondere wenn man hinter dem Gläschen eine matte Glasscheibe oder einen halbdurchsichtigen Papierstreifen einstellt[19].

Die Intensität der Farbe der Lösung hängt von der Dicke der beobachtenden Schicht ab. Wenn das Endvolumen sich etwa zwanzigmal, verkleinert sich, bei passendem Querschnitt, der Durchmesser nur etwa zwei- bis dreimal. Selbst am schwächsten gefärbte Indikatoren, wie zum Beispiel Methylorange, lassen ohne Nachteil solche Verminderung der Dicke der gefärbten Schicht (also parallel dem Boden beobachtet) zu. Bei großen Verdünnungen muß man beachten, daß die Dicke der gefärbten Schicht mit der Verdünnung zunehme, das heißt, man muß, wenn möglich, weitere Gläser nehmen. Sonst wird die verdünntere Lösung einen Ueberschuß von Titrierreagens erfordern.

Ueber einzelne Methoden möchten folgende Beobachtungen erwähnenswert sein.

Neutralisationsmethoden.

$n/_{10}$-Lösungen. Indikator 0,002% Methylorangelösung. 0,001 ccm $n/_{10}$-Säureüberschuß ist in 3-ccm-Lösung leicht erkennbar. Die Prozedur unterscheidet sich nicht von der gebräuchlichen, ebensowenig die Resultate.

Bei Anwendung von Methylrot gilt auch das letztere für $n/_{50}$-Lösungen, wenn man am Ende der Titration immer identische Bedingungen einhält.

$n/_{10}$-Lösungen bei Anwendung von Phenolphtalein. Die Empfindlichkeit des Indikators ist völlig zureichend. Die Frage, welche gestellt werden muß, ist, ob Luft-Kohlensäure nicht mehr stört als bei gewöhnlichen Titrationen. In der Tat sind Bedingungen der Absorption in beiden Fällen nicht gleich, da die spezifische Oberfläche (Absorptionsoberfläche) bei kleinen Volumen mehreremal größer, als bei großen ist. Der Versuch zeigte, daß diese Vermutung nicht gerechtfertigt ist. Man titriert nämlich ohne besondere Vorsicht starke und schwache Säuren in kleinen Volumen mit $Ba(OH)_2$-Lösung ebenso genau wie in großen Volumen.

[19] Vgl. P. Rehberg, l. c.

Zum Beispiel erforderten 2,015 ccm $n/_{10}$ Weinsäure . . . . . ccm $Ba(OH)_2$: 1,434, 1,436, 1,435, 1,435; im Mittel 1,435. Verhältnis $Ba(OH)_2$: Weinsäure = 0,7121.

1,514 ccm derselben Säure erforderten 1,076, 1,077; im Mittel 1,0765 ccm $Ba(OH)_2$. $Ba(OH)_2$: Weinsäure = 0,7112. Durch Titration in großen Volumen wurde das Verhältnis $Ba(OH)_2$: Weinsäure = 0,7116 gefunden.

Permanganatometrie.

$n/_{10}$-Lösungen. Zur deutlichen Färbung von 5 ccm Lösung genügen zirka 0,0005 ccm $n/_{10}$-$KMnO_4$-Lösung. Die Empfindlichkeit des Indikators ist also zureichend, da die zur Färbung notwendige Menge von Reagens unter der Ablesungsgenauigkeit (0,001 ccm) liegt[20]. Gewöhnliche Prozedur gibt vorzügliche Resultate.

Fällungsmethoden.

Titration von Silbernitrat mit Ammoniumrhodanid in Gegenwart von Eisenammoniumalaun. Die gewöhnliche Zusammensetzung der Indikatorlösung, aber für kleine Volumina werden einige Tropfen statt einiger Kubikzentimeter angewandt. Die Empfindlichkeit des Indikators ist zirka 0,001 ccm $n/_{20}$-Ammoniumrhodanid-Lösung in 5 ccm. Der Niederschlag stört nicht. Die Resultate in kleinen und großen Volumen stimmen völlig überein. Die bekannten Mängel der Titrierung von Cl nach Mohr oder nach Volhard werden auch beim Arbeiten in kleinen Volumen nicht größer.

Jodometrie.

Infolge der Flüchtigkeit von Jod entstehen Störungen schon bei Anwendung von $n/_{10}$-Lösungen. Gewöhnliche Prozedur gibt um etwa 0,5% niedrigere Resultate als bei großen Volumen. Uebereinstimmende Resultate erhält man aber, wenn man zur Titrierung so viel KJ nimmt, daß die Endkonzentration an KJ ungefähr 4% beträgt. Unter solchen Bedingungen gelingt es, das gewöhnliche Titrierverfahren aufrecht zu erhalten. Titrierung von $n/_{100}$-Lösungen ist schwieriger, da große KJ-Konzentrationen in diesem Fall nicht zulässig sind. Ueber Einzelheiten

---

[20] Bei Titration mit $n/_{100}$ $KMnO_4$-Lösung genügt die Intensität der Farbe schon nicht. Mit den Erörterungen von W. Geilmann und R. Höltje (l. c. S. 124) bin ich gänzlich einverstanden.

und Resultate der jodometrischen Titrierungen in verdünnteren Lösungen seien besonders ausführliche Untersuchungen von W. Geilmann und R. Höltje[21] angewiesen.

Anmerkung.

W. Geilmann und R. Höltje[22] haben neuerdings festgestellt, daß die Ergebnisse der Bestimmung von kleinen Mengen besser übereinstimmen, wenn man zur Titration verdünntere, statt stärkere Lösungen anwendet. Dieser Schluß ist, wie es scheint, unter der Bedingung berechtigt, daß die (absolute) Meßgenauigkeit mit der Verminderung des Titriervolumens nicht wächst. Wenn man zum Beispiel zur Titrierung einer bestimmten Menge einmal 0,2 ccm $n/_{10}$-Lösung, dann 2 ccm $n/_{100}$-Lösung anwendet und in beiden Fällen bis zu 0,001 ccm genau titriert, müssen im ersteren Falle die Ergebnisse schlechter als im letzteren übereinstimmen. Um unter gleichen Bedingungen zu vergleichen, müßte man bei Anwendung von n_{10}-Lösungen die Möglichkeit haben, die Lösung bis zu 0,0001 ccm genau zu dosieren. Die Verfasser betonen selbst, daß zum vorteilhaften Arbeiten (mit $n/_{10}$ Thiosulfat) Geräte erforderlich sein würden, die ein feineres Dosieren und Ablesung gestatten müßten als die von ihnen benützten.

Zusammenfassung.

Die obenstehenden Untersuchungen sollen dazu beitragen, um die Lücke auszufüllen, welche seit einiger Zeit zwischen Methoden der Mikrogewichts- und Mikromaßanalyse entstanden ist. In der Tat, dank der grundlegenden Arbeiten von F. Emich und von F. Pregl, verminderte sich die zur Gewichtsanalyse notwendige Substanzmenge bis zu einer sehr winzigen Größe. Die Aufgabe, das zu einer genaueren Titration notwendige Volumen entsprechend zu vermindern, wurde bisher nur unvollständig gelöst. Jetzt stehen die Maß- und Gewichtsmethoden an Genauigkeit wieder gleich, indem eine Methode ersonnen wurde, welche die Möglichkeit gibt, mit fast beliebig kleinen Lösungsmengen zu titrieren. Dabei ist die Methode so bequem und vorteilhaft, daß zu hoffen ist, daß sie große Verbreitung finden wird, was einen weiteren Impuls zur Entwicklung und Verbreitung der Mikroanalyse geben wird.

[21] W. Geilmann, Ztschr. anorg. allg. Chemie 146 (1925), 324; W. Geilmann und R. Höltje, Ztschr. anorg. allg. Chemie 152 (1926), 69; ibid. 167 (1927), 118.

[22] Ztschr. anorg. allg. Chemie 167 (1927), 113.

Ueber die quantitative mikroanalytische Bestimmung von Methoxyl- u. Aethoxylgruppen.

Von A. Friedrich.

(Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität in Wien.)

Die quantitative Bestimmung der Alkoxylgruppen nach Zeisel[1] gibt keinen Aufschluß darüber, ob die abgespaltene Alkylgruppe eine Methyl- oder Aethylgruppe ist, da das Jodalkyl, mit Silbernitrat umgesetzt, schließlich als Jodsilber zur Wägung gelangt. Für die getrennte Bestimmung von Methoxyl- und Aethoxylgruppen kommen zwei Methoden in Betracht: Die eine Methode ist die titrimetrische Methoxylbestimmung nach Kirpal und Bühn[2], welche von H. Lieb[3] für die Mikroanalyse modifiziert wurde. Bei dieser Methode wird das übergehende Jodalkyl in Pyridin aufgefangen, wobei das Methyljodid quantitativ, das Aethyljodid nur sehr unvollkommen absorbiert werden soll. Bei einem Ligninpräparate mit einem Methoxylgehalt von 14% und einem Aethoxylgehalt von 9% erhielten wir die quantitative Absorption des gesamten abgespaltenen Halogenalkyles in Pyridin, was zu Irrtümern in der Untersuchung Anlaß gab. Für die exakte mikroanalytische Bestimmung von Methyl- neben Aethylgruppen kann die Anwendung dieser Methode kaum in Frage kommen.

Wesentlich besser gelingt die Trennung nach der Methode von R. Willstätter und M. Utzinger[4] mit Hilfe einer alkoholischen Lösung von Trimethylamin, bei welchem Tetramethylammoniumjodid und Trimethylaethylammoniumjodid gebildet wird, von welchen ersteres in absolutem Alkohol fast unlöslich, letzteres sehr leicht löslich ist. Die direkte Uebertragung dieser Methode in die Mikromodifikation gelingt nicht gut, es ergeben sich dabei Fehler über 3%. William Küster und Wilhelm Maag[5] haben für die Mikroanalyse eine eigene Modifikation dieser Methode ausgearbeitet. Die Bestimmung erfordert einen besonderen, etwas komplizierten Apparat und unterscheidet sich von der Makromethode prinzipiell dadurch, daß nach durchgeführter Trennung

---

[1] M. 6, 989 (1885).

[2] Monatshefte f. Chem. 36 (1915, S. 853).

[3] Fritz Pregl, Die quantitative Mikroanalyse, Verlag Julius Springer, Berlin 1923.

[4] Ann. d. Chem. 382, 148 (1911).

[5] Ztschr. f. physiol. Chem. 127, 190 (1923).

des Tetramethylammoniumjodids und Trimethylaethylammoniumjodids dieselben mit Silbernitrat gefällt und als Jodsilber gewogen werden. Zur Verwendung des Trimethylamins als Trennungsmittel für Methyl- und Aethyljodid sei bemerkt, daß für das Gelingen der Bestimmung die Qualität des Trimethylamins sehr wesentlich ist.

Von der Erfahrung ausgehend, daß in der quantitativen Mikroanalyse diejenigen Bestimmungen am besten gelingen, welche so einfach wie möglich angelegt, in einem Zuge durchgeführt werden können, wurde ein neuer Weg zur quantitativen Bestimmung von Methoxyl- und Aethoxylgruppen versucht, und zwar durch Bestimmung des Alkoxyl-Kohlenstoffgehaltes.

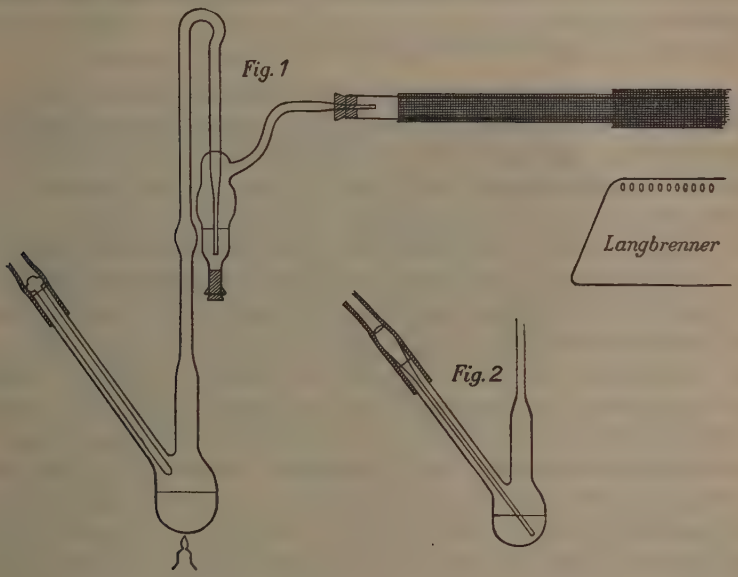
Verwendet man bei einer Mikro-Alkoxylbestimmung an Stelle des Kohlensäurestromes Luft und leitet dann das gebildete Jodalkyl durch ein Mikro-Verbrennungsrohr, so wird dasselbe quantitativ zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt und aus der Gewichtszunahme des Natronkalkrohres errechnet sich der Prozentgehalt von Alkoxyl-Kohlenstoff, beziehungsweise die Anzahl der Kohlenstoffatome, welche die Alkoxylgruppen einer Substanz bilden. In einer zweiten Analyse nach der bekannten Mikroalkoxylbestimmungsmethode nach Pregl[6] berechnet man das gefundene Jodsilber auf Alkoxyl-Sauerstoff (Ag) = 0; Faktor: 0,06837, log. Faktor: 83490) und erfährt auf diese Weise die Anzahl der Alkoxyl-Sauerstoffatome. Aus dem zahlenmäßigen Verhältnis der Sauerstoffatome zu den Kohlenstoffatomen ergibt sich direkt die Anzahl und Art der Alkoxylgruppen im Molekül.

Die Apparatur.

Für die praktische Durchführung der Alkoxyl-Kohlenstoffbestimmung wurde ein Mikromethoxylbestimmungsapparat nach Pregl verwendet, bei welchem das horizontale Glasrohr, welches die Waschvorrichtung mit dem Einleitungsrohr verbindet, zu einer Spitze ausgezogen und dann mit dem so verjüngten Ende mittels eines durchbohrten Kautschukstopfens an das Verbrennungsrohr angeschlossen wurde. (Figur 1.) Das Verbrennungsrohr, wie es bei der Mikro-Kohlen-Wasserstoffbestimmung verwendet wird, wurde nur geringfügig abgeändert: der Bremspfropf wurde locker gestopft, die eigentliche Rohrfüllung (Kupferoxyd und Bleichromat) in der Länge so gewählt, daß sie genau der Länge des Brenners entspricht. Ferner wurde der leere Teil des Verbrennungsrohres von der Mündung bis zum Beginn der Rohrfüllung auf 10 cm gekürzt.

[6] L. c.

Ueber diesen Teil wurde eine einfach gewickelte Kupferdrahtnetzrolle von 8 cm Länge gezogen, welche mit dem einen Ende an die Drahtnetzrollen über den Langbrenner anstoßt. Dadurch wird dieser Teil des Rohres gleichmäßig warm gehalten und ist eine Kondensation des Gases in diesem Bereich ausgeschlossen. Alles übrige ist vollkommen gleich wie bei der Mikro-Kohlenwasserstoffbestimmung.



Für die Verbrennung ist Luft vollkommen hinreichend, Sauerstoff wäre unbrauchbar, da sich die kochende Jodwasserstoffsäure in Sauerstoffatmosphäre zu rasch zersetzt und an Reduktionskraft verliert. Zwischen Gasometer und der Apparatur wurde eine Waschflasche mit Lauge geschaltet. Zur Verbindung des Gasometers mit der Waschflasche gelangte ein Druckschlauch von ungefähr 7 mm Durchmesser und einem Lumen von 2 mm zur Verwendung, welcher durch einen Präzisionsquetschhahn führt. Ein solcher Druckschlauch gestattet eine äußerst bequeme und genaue Regulierung des Gasstromes. Von der Waschflasche bis zum Methoxylbestimmungsapparat führt ein gewöhnlicher Schlauch, der genau auf letzteren paßt. Beide Schläuche sind durch Ausblasen mit Wasserdampf künstlich gealtert.

Als Gasgeschwindigkeit hat sich die gleiche wie bei der Mikro-Kohlenwasserstoffbestimmung, nämlich 4 ccm pro Minute, am besten

bewährt. Die Messung des Gasstromes erfolgt durch die Blasenanzahl, welche in 10 Sekunden die Waschflasche passieren. Zur Eichung der Waschflasche verbindet man am einfachsten diese direkt mit der Mariottschen Flasche und reguliert den Gasstrom so ein, daß 4 ccm Wasser pro Minute abfließen. Die dabei beobachtete Blasenfrequenz in 10 Sekunden behält man dann für alle Bestimmungen bei. Es ist zweckmäßig, als Gaseinleitungsrohr bei der Waschflasche eine Röhre mit einem Lumen von 2 bis 3 mm zu verwenden; dann entsprechen ungefähr 8 bis 12 Blasen in 10 Sekunden 4 ccm Gas pro Minute.

Bei der Bestimmung des Alkoxyl-Kohlenstoffgehaltes kommt im Verhältnis zu den gewöhnlichen Mikro-Kohlenwasserstoffbestimmungen naturgemäß nur der zehnte bis zwanzigste Teil an Kohlendioxyd zur Wägung. Ein geringfügiger Fehler, der bei der normalen Kohlenwasserstoffbestimmung eine Abweichung des Resultates um 0,1 bis 0,2% von der Theorie hervorruft, würde bei der Alkoxyl-Kohlenstoffbestimmung 1 bis 3% ausmachen. Es war daher erste Bedingung, daß im Blindversuch die praktische Gewichtskonstanz des Natronkalkrohres erreicht wird. Die ersten Blindversuche ergaben eine enorme Gewichtszunahme des Natronkalkrohres. Es zeigte sich, daß die Jodwasserstoffsäure, welche durch Destillation im Kohlensäurestrom gereinigt war, beim Abkühlen reichlich Kohlensäure zurückhielt; 2 ccm Jodwasserstoffsäure gaben rund 1 mg Kohlendioxyd ab. Durch neuerliche Destillation der Jodwasserstoffsäure im Stickstoffstrom konnte dieser Fehler beseitigt werden. Der Blindversuch ergab jedoch trotzdem nicht den gewünschten Erfolg. Das Phenol, welches bei den meisten Bestimmungen als Lösungsmittel zugefügt wird, gelangt in geringen Mengen mit dem Gasstrom in das Verbrennungsrohr und ruft eine Gewichtszunahme von rund 0,1 mg hervor. Auch der Kohlensäuregehalt der Laboratoriumsluft kommt mit in Frage, da sich beim Füllen des Apparates mit Jodwasserstoffsäure der Zutritt desselben nicht vermeiden läßt. Die ganze Methode würde zufolge dieser Umstände nur sehr ungenaue Resultate ergeben.

Weitere Versuche haben aber gezeigt, daß sich eine n/10-Lauge mit großem Vorteil als Waschflüssigkeit verwenden läßt; dieselbe nimmt die geringen Mengen Kohlensäure und sauren Dämpfe restlos auf und läßt das übergehende Jodalkyl quantitativ durch. Mit der Verwendung dieser Waschflüssigkeit haben sich Blindversuche und Analysen einwandfrei durchführen lassen. Nur bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel besteht die Gefahr, daß zu viel Essigsäure in die Waschvorrichtung destilliert und die Lauge neutralisiert. Für diesen Fall konnte

eine andere Modifikation mit Erfolg angewendet werden. Man füllt die Waschvorrichtung mit Wasser und gibt in die Verbrennungsröhre, unmittelbar hinter dem Kautschukstopfen, zwischen zwei Wattebäuschchen eine 10 mm lange Schichte von hirsekorngroßem Natronkalk. Der größte Teil der sauren Gase wird im Wasser gelöst gehalten, die geringe Menge, welche weiter abdunstet, hält der Natronkalk zurück. Auch bei dieser Versuchsanordnung haben sich gute Resultate erzielen lassen.

Die Ausführung der Bestimmung.

Man beginnt die Bestimmung, indem man mit Hilfe eines kurzen, zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhrchens den von der Waschflasche wegführenden Schlauch direkt an das Verbrennungsrohr anschließt und einen langsamen Gasstrom einschaltet. Dann wird Langbrenner und Hohlgranate angezündet und die Rohrfüllung wie bei den gewöhnlichen Kohlenwasserstoffbestimmungen ausgeglüht. Inzwischen wird das Natronkalkrohr gründlichst gereinigt und auf das Gestell neben die Waage gelegt. Nun füllt man die Waschvorrichtung des Methoxylbestimmungsapparates mit n/10-Lauge, und zwar so viel, daß das Einleitungsrohr 1 cm tief eintaucht. Den Apparat hängt man zweckmäßig mit dem oberen Bogen auf ein Mikrostativ.

Die Art der Substanzeinwaage wird gleich durchgeführt wie bei der Mikro-Alkoxylbestimmung nach Pregl. Substanzen, die bei Einwaage im Stanniolhütchen richtige Werte ergeben, werden so eingewogen. Ist es erforderlich, die Substanz vor der Bestimmung vollkommen aufzulösen[7], preßt man sie zweckmäßig in eine Pille, wiegt dieselbe im Mikroschweinchen ab, überleert sie dann direkt in den Apparat und wiegt das leere Schweinchen zurück.

Nach erfolgter Einwaage und eventueller Auflösung der Substanz legt man das Natronkalkrohr und die entsprechende Tara auf die Waage und schließt dieselbe. Inzwischen schaltet man den Apparat mit der Einwaage an das Verbrennungsrohr an und reguliert den Gasstrom auf die ermittelte Blasenzahl (4 ccm pro Minute) ein. Dann glyzeriniert man die Verbindungsschläuche der Absorptionsapparate, steckt beide auf das Chlorkalziumrohr, welches nicht gewogen wird, und verbindet diesen Absorptionsapparat mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres. Anschließend wird nun das Natronkalkrohr gewogen, dann an das Chlorkalziumrohr angeschaltet.

---

[7] A. Friedrich, Ueber die Mikro-Methoxylbestimmungen Ztschr. f. physiol. Chemie 175, 141 (1927).

Die Mariottsche Flasche dient hier nicht zum Druckausgleich, sondern wird nur zur Messung der Gasmenge verwendet. Man senkt zuerst den Hebel derselben so weit, bis eben langsam Luftblasen durchgesaugt werden, und verbindet sie dann mit dem Natronkalkrohr. Hiemit ist die gesamte Vorbereitung für die Analyse beendet.

Man zieht nun Schlauch und Gasverteilungsrohr vom Methoxylbestimmungsapparat ab, füllt 2 bis $2^1/_2$ ccm Jodwasserstoffsäure ein und schließt wieder zu. Dann schaltet man den Luftstrom ein und beginnt mit einem kleinen, ungefähr 2 mm hohen Flämmchen des Mikrobrenners unmittelbar unter dem Siedekölbchen zu erhitzen. Sobald die Jodwasserstoffsäure ruhig zu kochen beginnt, stellt man ein Meßglas unter die Mariottsche Flasche und mißt das abfließende Wasser. Die Bestimmung kann nun sich selbst überlassen werden, es ist eventuell nur zu beobachten, daß durch Anhäufung von Wasser beim Chlorkalziumrohr nicht eine Störung des Gasstromes hervorgerufen wird. Sind 100 ccm Wasser abgeflossen, kann man die Gasgeschwindigkeit mäßig erhöhen. Mit Ablauf von 200 ccm Wasser ist die Bestimmung beendet, man zieht das Natronkalkrohr ab, reinigt es durch gelindes Abwischen mit dem Rehlederlappen und Auswischen mit Watte, läßt vier Minuten außerhalb der Waage und 4 Minuten in der geschlossenen Waage liegen und wiegt dann zurück.

Fehlermöglichkeiten.

Ist der Blindversuch einwandfrei verlaufen, und dies ist bei exakter Arbeit der Fall, so kann ein zu hoher Kohlenstoffgehalt dadurch gefunden werden, daß durch zu kräftiges Kochen oder Stoßen der Jodwasserstoffsäure diese in die Waschvorrichtung gelangt und die Lauge neutralisiert. In den meisten Fällen wird das Stoßen der Jodwasserstoffsäure durch das aufgelöste Stanniol verhindert. Manche Substanzen, zum Beispiel Cholesterinpräparate, bewirken jedoch ein direkt explosionsartiges Stoßen trotz Zusatz von Stanniol. Um hier das gleichmäßige Kochen zu erreichen, wurde der Luftstrom mittels einer Kapillare durch die Jodwasserstoffsäure geleitet (Fig. 2). Diese Versuchsanordnung birgt die Gefahr in sich, daß durch den abgeschlossenen Raum zwischen Kapillare und Außenwand die quantitative Ueberspülung des Jodalkyles in das Verbrennungsrohr hintangehalten werden könnte. In der Praxis kam dies jedoch in keinem einzigen Fall zur Geltung. Die Jodwasserstoffsäure hält man während der ganzen Bestimmung im ruhigen Kochen. Es ist empfehlenswert, wenn das mit dem Siedekölbchen verbundene Steigrohr nicht zu kurz ist, sondern eine Länge von mindestens 17 cm hat.

Ferner ist zu beachten, daß das Chlorkalzium im ersten Absorptionsapparat noch nicht mit Wasser gesättigt ist und eine quantitative Absorption des übergehenden Wassers gewährleistet.

Viel eher als die Möglichkeit, daß die Werte zu hoch gefunden werden, kann es der Fall sein, daß dieselben zu nieder ausfallen. Hier gibt es zwei Fehlerquellen:

1. Die Gasgeschwindigkeit.

Zu rascher oder zu langsamer Gasstrom können eine unvollkommene Verbrennung des Jodalkyles bewirken.

2. Die Jodwasserstoffsäure.

Für die Abspaltung von Alkoxylgruppen wird Jodwasserstoffsäure mit einer Dichte von 1,7 verwendet. Es hat sich gezeigt, daß die richtige Dichte der Jodwasserstoffsäure keine Garantie für die quantitative Abspaltung der Alkylgruppen bildet. Mit einer Jodwasserstoffsäure von schwach brauner Farbe, die genau die vorgeschriebene Dichte hatte, erhielten wir bei Mikromethoxylbestimmungen mit reinsten Testsubstanzen zu niedere Werte. Nach Kochen dieser Säure mit rotem Phosphor bis zur Entfärbung und Reinigung derselben durch Destillation, entsprach sie wieder vollkommen. Wesentlich größere Anforderungen an die Jodwasserstoffsäure werden bei der Alkoxyl-Kohlenstoffbestimmung gestellt, da die Säure durch das Kochen im Luftstrom an sich rascher zersetzt wird. Die Alkoxyl-Kohlenstoffbestimmung gelingt mit jeder Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,7, welche farblos oder gelb gefärbt ist, einwandfrei. Eine Säure, die bereits ausgesprochen braun oder rötlichbraun ist, müßte zuerst mittels einer Testsubstanz auf ihre Verwendbarkeit geprüft werden.

Für Zwecke der organischen Mikroanalyse muß die Jodwasserstoffsäure zwei Anforderungen entsprechen: erstens, daß dieselbe beim Kochen keine Spur einer wie immer gearteten flüchtigen Verunreinigung abgibt, zweitens, daß sie maximale Reduktionskraft besitzt. Im nachstehenden wird eine Darstellungsart für Jodwasserstoffsäure beschrieben, die bei quantitativer Ausbeute eine Säure ergibt, die diesen Anforderungen entspricht.

Zur Darstellung wird ein Kolben mit aufgeschliffenem Rückflußkühler verwendet. Durch den Kühler wird ein Gaseinleitungsrohr gelegt, welches knapp bis auf den Boden des Kolbens reicht und oben so umgebogen ist, daß es auf dem Kühler aufsitzt. Man gibt in den Kolben 100 g reines Jod und schwemmt es in 100 ccm Wasser auf. Wurde das

Jod aus Jodrückständen gewonnen, so reinigt man es vorerst durch Destillation mit Wasserdampf. In einem Becherglase bereitet man sich eine Aufschwemmung von 5 g rotem Phosphor in 100 ccm Wasser und fügt dieselbe in kleinen Portionen unter heftigem Schütteln der Jodsuspension zu. Dann setzt man den Rückflußkühler auf und leitet aus einer Stahlflasche einen Stickstoffstrom durch die Suspension. Zweckmäßig schaltet man eine Waschflasche mit Schwefelsäure dazwischen, um die Gasgeschwindigkeit beobachten zu können. Nun erhitzt man und läßt im Stickstoffstrom kochen bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Sobald dies erreicht wurde, läßt man bis auf einen kleinen Rest das Wasser aus dem Kühler abfließen, so daß die Wasserdämpfe oben entweichen. Nach einiger Zeit treten an Stelle der Wasserdämpfe die dicken Rauchschwaden der destillierenden Jodwasserstoffsäure (d — 1,7). Man stellt nun die Heizung ab, läßt wieder Wasser in den Kühlmantel fließen und bei fortlaufendem Stickstoffstrom auf Zimmertemperatur abkühlen.

Inzwischen hat man einen tadellos gereinigten und getrockneten Absaugkolben mit Tulpe und Goochtiegel (Glassinterplatte) vorbereitet. Die abgekühlte Säure wird nun vom überschüssigen Phosphor abfiltriert, wobei man durch Abdecken mit Glasplatten sorgt, daß nicht zu viel Luft Zutritt hat. Es ist vorteilhaft, auf den Glasgooch vor der Filtration eine dünne Schichte roten Phosphors aufzugießen, damit die Säure bei der ersten Filtration bereits rein durchgeht.

Die so erhaltene Säure ist beinahe farblos und gibt im Blindversuch mit dem Mikromethoxylbestimmungsapparat bei Verwendung von Wasser als Waschflüssigkeit keine Spur eines Niederschlages. Man füllt die Säure in kleine braune Fläschchen ab, sorgt, daß der Hals und der obere Teil des Fläschchens nicht benetzt werden (Trichter), drückt den eingeschliffenen trockenen Stopfen fest auf, schmilzt oben mit Paraffin ab und bewahrt sie im Dunkeln auf.

Für Zwecke der Methylimidbestimmung muß die Jodwasserstoffsäure destilliert werden. Man unterläßt dann die Filtration, überleert den Kolbeninhalt direkt in den Destillationsapparat und destilliert die Jodwasserstoffsäure im Stickstoffstrom ab.

Anwendung der Alkoxyl-Kohlenstoffbestimmung.

Zur Bestimmung von Methyl- und Aethylgruppen kann diese Methode nur dann verwendet werden, wenn keine höheren Alkoxylgruppen (Propyl, Butyl) anwesend sind. Die Bestimmung ist jedoch auch in solchen Fällen durchführbar, wenn nur ein Alkoxylsauerstoffatom vor-

handen ist, oder die höheren Alkylgruppen erst eingeführt wurden, nachdem die Methoxyl- oder Aethoxylgruppen bereits ermittelt waren. In diesem Falle muß der Alkoxyl-Kohlenstoffgehalt im entsprechenden Verhältnis zum Alkoxyl-Sauerstoffgehalt steigen. Tritt nur eine Erhöhung des Alkoxyl-Kohlenstoffgehaltes ein und wird der Alkoxyl-Sauerstoffgehalt etwas erniedrigt, so weist die Analyse darauf hin, daß keine neue Alkoxylgruppe gebildet wurde, sondern ein Austausch der Gruppen (Umesterung, Umacetalisierung) eingetreten ist.

Ist von einer Substanz das Molekulargewicht nicht bekannt, so berechnet man auf Grund des Alkoxyl-Sauerstoffgehaltes das kleinste mögliche Molekulargewicht und für dieses, auf Grund der gefundenen Prozente Alkoxyl-Kohlenstoff, die Anzahl der Kohlenstoffatome.

Ergibt sich für ein Sauerstoffatom ein Kohlenstoffatom, so sind nur Methoxylgruppen vorhanden, ist das Verhältnis 1 : 2, nur Aethoxylgruppen, fällt der gefundene Wert zwischen beide Möglichkeiten, so sind Methoxyl- und Aethoxylgruppen anwesend.

Geradeso wie bei einer unbekannten organischen Säure durch Titration, je nach der Anzahl der angenommenen Carboxylgruppen, das kleinste und die höheren möglichen Molekulargewichte berechnet werden können, kann dies bei einer Substanz mit Alkoxylgruppen auf Grund des Alkoxyl-Sauerstoffgehaltes geschehen. Durch die Bestimmung des Alkoxyl-Kohlenstoffgehaltes können aus der Reihe der möglichen Molekulargewichte wieder einige ausgeschieden werden, da bei gleichzeitiger Anwesenheit von Methoxyl- und Aethoxylgruppen nur für ein bestimmtes Molekulargewicht und eine bestimmte Anzahl von Methoxyl- und Aethoxylgruppen der gefundene Alkoxyl-Kohlenstoffgehalt dem Alkoxyl-Sauerstoffgehalt entspricht.

Analysen:

Methoxynaphthalin $C_{10}H_7OCH_3$

4,195 mg Subst. geben 1,150 mg CO_2.
4,806 mg Subst. geben 1,365 mg CO_2.
Berechnet: 7,59% Alkoxyl-Kohlenstoff.
Gefunden: 7,47, 7,73% Alkoxyl-Kohlenstoff.

Phenacetin $C_8H_8ONOC_2H_5$

4,281 mg Subst. geben 2,080 mg CO_2.
4,562 mg Subst. geben 2,235 mg CO_2.
Berechnet: 13,40% Alkoxyl-Kohlenstoff.
Gefunden: 13,25, 13,36% Alkoxyl-Kohlenstoff.

Calziumsalz des phosphorilierten Glyzerinaldehyd-diaethylacetales[8].

$$H\,C\,(O\,C_2\,H_5)\,2 - C\,H\,O\,P\,O_3\,Ca - C\,H_2\,O\,H.$$

2,650 mg Subst. geben 1,685 mg CO_2.
6,195 mg Subst. geben 3,955 mg CO_2.
Berechnet: 17,01% Alkoxyl-Kohlenstoff.
Gefunden: 17,34, 17,41% Alkoxyl-Kohlenstoff.

Cholesterylmethyläther $C_{27}\,H_{45}\,O\,CH_3$.
3,836 mg Subst. geben 0,415 mg CO_2.
4,195 mg Subst. geben 0,490 mg CO_2.
Berechnet: 2,99% Alkoxyl-Kohlenstoff.
Gefunden: 2,95, 3,18% Alkoxyl-Kohlenstoff.

Cholesterylaethyläther $C_{27}\,H_{45}\,O\,C_2\,H_5$.
3,505 mg Subst. geben 0,740 mg CO_2.
3,257 mg Subst. geben 0,660 mg CO_2.
Berechnet: 5,79% Alkoxyl-Kohlenstoff.
Gefunden: 5,75, 5,52% Alkoxyl-Kohlenstoff.

[8] Für die Ueberlassung des Präparates bin ich Herrn Prof. Barrenscheen zu Dank verpflichtet.

Modifizierter Apparat zur quantitativen mikroanalytischen Bestimmung des Alkyls am Stickstoff.

Von A. Friedrich.

(Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität in Wien.)

Der von Pregl[1] geschaffene Apparat für die quantitative Mikro-Methylimidbestimmung wurde von S. Edlbacher[2] abgeändert, und zwar trat an Stelle des Siedekölbchens aus Glas ein solches aus Quarz, welches mit Hilfe eines Schliffes mit dem übrigen aus Glas gefertigten Apparat verbunden ist. Diese Abänderung gestattet die Erhitzung des Siedekölbchens in einem Sandbad und die Gefahr des Zerspringens desselben ist so gut wie ausgeschlossen.

Mit solchen Apparaten wurden in den letzten Jahren zahlreiche Methylimidbestimmungen ausgeführt. Dabei hat sich die mangelhafte Haltbarkeit des Schliffstückes als ein Nachteil desselben herausgestellt. Beim Heißwerden des Schliffes dehnt sich das Glas wesentlich stärker aus als der Quarz, der Quarzschliff sinkt daher beim Erhitzen etwas tiefer in den Glasschliff hinein. Beim Abkühlen zieht sich der Glashohlschliff wieder zusammen und preßt sich dabei auf den Quarzschliff fest, so daß man die Teile kaum mehr auseinander bringt. In einigen Fällen bekam der Glasschliff nach einiger Zeit Sprünge und ist schließlich abgebröckelt. Als ein weiterer Nachteil zeigte sich ferner, daß manche Schliffstücke nur bei Zimmertemperatur, nicht dagegen im heißen Zustand dicht halten, was durch vergleichende Analysen mit reinsten Testsubstanzen einwandfrei festgestellt werden konnte. Der Vorteil, der sich aus der Verwendung des Quarzkölbchens ergibt, wird durch die genannten Umstände wieder aufgehoben.

Die Durchführung der Mikro-Methylimidbestimmung unterscheidet sich von der Mikro-Methoxylbestimmmung prinzipiell dadurch, daß hier die Jodwasserstoffsäure abdestilliert wird, während sie bei der Methoxylbestimmung unter Rückflußkühlung kocht. Dadurch bringt sie

---

[1] F. Pregl, Die quantitative organ. Mikroanalyse, Verlag J. Springer, Berlin 1923.

[2] Ztschr. f. physiol. Chemie 101, 278 bis 287 (1918).

einige experimentelle Schwierigkeiten mit sich, die im nachstehenden kurz beschrieben seien:

Der Kohlendioxydstrom, welcher das gebildete Alkyljodid in die alkoholische Silbernitratlösung spült und die abdestillierende Jodwasserstoffsäure nehmen ein und denselben Weg. Kondensiert sich die Jodwasserstoffsäure, so verlegt sie dem Gasstrom den Durchgang. Am Anfang der Bestimmung spielt dies praktisch keine Rolle. In dem Maße aber, als sich die Jodwasserstoffsäure in der Kugel ansammelt, wächst der Widerstand und hemmt das Tempo des Gasstromes. Es ergibt sich dadurch die Notwendigkeit, diesen während der Bestimmung neu zu regulieren, was nicht immer gut gelingt. Trotzdem wird eine Regelmäßigkeit des Tempos nicht erreicht. Die in der unteren Kondensationskugel befindliche Jodwasserstoffsäure sinkt immer mehr oder weniger in das Glasrohr zurück; der Kohlendioxydstrom schiebt dann die Jodwasserstoffsäure vor sich her und drückt sie gegen die obere Kugel. Plötzlich bricht sich die geschlossene Flüssigkeitssäule, der Widerstand ist momentan überwunden und der Gasstrom geht in raschestem Tempo durch die alkoholische Silbernitratlösung. Nach diesem momentanen Druckausgleich sinkt die Jodwasserstoffsäure wieder zurück und saugt in verkehrter Richtung an, wodurch es zu einem teilweisen Zurücksteigen der alkoholischen Silbernitratlösung kommen kann, was unbedingt vermieden werden muß. Die exakte Durchführung der Methylimidbestimmung erfordert sonach ein gewisses Vertrautsein mit der Apparatur und bietet den experimentell weniger Geübten einige Schwierigkeiten.

Mit dem im nachstehenden beschriebenen Apparat wurde der Versuch unternommen, die Durchführung der Methylimidbestimmung zu vereinfachen und die Tätigkeit des Experimentators während der Bestimmung auf die Ueberwachung der Heizung zu beschränken.

Der Apparat unterscheidet sich von den bisherigen dadurch, daß die zur Kondensation der Jodwasserstoffsäure verwendeten kugelförmigen Erweiterungen zu einer besonderen Kondensationsanlage ausgebaut wurden; alles übrige ist gleich geblieben wie früher. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, ist das vom Destillationskölbchen wegführende Rohr a U-förmig gebogen. Es ist ein dickwandiges Rohr mit einem Lumen von 2 bis 3 mm. Der eine Schenkel hat unten eine kugelförmige Erweiterung, welche zur Aufnahme der Jodwasserstoffsäure dient. In der gleichen Höhe wie der obere Ansatz dieser Kugel zweigt beim zweiten Schenkel die Röhre b ab, welche durch einen Glashahn

führt und dann (b^1), mit a wieder vereinigt, den gemeinsamen Weg c zur Waschvorrichtung nimmt. Der Glashahn* hat außer der normalen Bohrung eine in senkrechter Richtung verlaufende Rille. In Parallelstellung zur Röhre verbindet er die beiden Schenkel miteinander; in Querstellung ist der eine Schenkel abgeschlossen, indes der andere

durch die Rille mit der Außenluft kommuniziert. Um ein Ueberdestillieren von Jodwasserstoffsäure in die Waschvorrichtung vollkommen auszuschließen, steht dieser ganze Teil während der Bestimmung in einer mit warmem Wasser gefüllten Kristallisierschale.

Die Funktion des Apparates ist folgende:

Zu Beginn der Bestimmung nimmt der Gasstrom den Weg sowohl durch die Röhre a als auch durch b und b^1. Sobald Jodwasserstoffsäure übergeht, fließt dieselbe in den senkrechten Schenkel der Röhre a ab

* Der Glasstopfen ist mit einer ges. gesch. Glasstopfensicherung der Fa. Paul Haack in Wien versehen.

und der Gasstrom geht von diesem Augenblick an nur mehr durch den Glashahn zur Waschvorrichtung. Der Gasstrom ist somit vollkommen unabhängig von der kondensierenden Jodwasserstoffsäure und behält während der ganzen Bestimmung das eingestellte Tempo bei. In der kugelförmigen Erweiterung der Röhre a, welche gleich dimensioniert ist wie das Siedekölbchen, sammelt sich indes die Jodwasserstoffsäure allmählich an. Ist die Destillation zu Ende, so stellt man den Kippschen Apparat ab und drosselt mit einem Quetschhahn den Zuleitungsschlauch in unmittelbarer Nähe des Siedekölbchens. Nun dreht man den Glashahn um 90°, so daß der Schenkel b abgeschlossen ist und der Schenkel b^1 mit der Außenluft kommuniziert. Man entfernt das Sandbad, nimmt ein Becherglas mit Wasser und läßt das Siedekölbchen eintauchen. Durch die Abkühlung wird die Jodwasserstoffsäure angesaugt und ist in wenigen Augenblicken in das Siedekölbchen zurückgeflossen. Die Waschvorrichtung und die alkoholische Silbernitratlösung werden durch das Zurücksaugen der Jodwasserstoffsäure nicht tangiert, da durch den Glashahn Außenluft nachströmt und daher die Saugwirkung der Röhre a aufgehoben ist. Es braucht sonach für wiederholte Destillation die alkoholische Silbernitratlösung nicht gewechselt zu werden, wodurch die getrennten Filtrationen der Niederschläge erspart bleiben und wie bei der Mikro-Methoxylbestimmung mit 2 ccm Silbernitratlösung das Auslangen gefunden wird[3].

Nach dem Zurücksaugen der Jodwasserstoffsäure bringt man den Glashahn wieder in die Parallelstellung zum Rohr, schaltet den Gasstrom ein und kann mit der nächsten Destillation beginnen. Für die Reinigung des Gasstromes ist eine Waschvorrichtung ausreichend. Die Gefahr eines Ueberdestillierens von Jodwasserstoffsäure besteht nicht, und bei Anwendung von reiner Jodwasserstoffsäure und vor allem von reinem Ammonjodid wird dieselbe kaum in Anspruch genommen. Als Waschflüssigkeit verwendet man entweder ein frisch bereitetes Gemisch gleicher Teile einer 5%igen Kadmiumsulfatlösung und einer 3%igen Natriumthiosulfatlösung oder bei Analyse von schwefelreichen Verbindungen nur Kadmiumsulfatlösung allein. Reines Ammoniumjodid stellt man sich zweckmäßg selbst her, indem man einige Kubikzentimeter einer frisch destillierten, mittels Phosphor dargestellten Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak neutralisiert und eindampft. Die Blindversuche mit dem beschriebenen Apparat und den

[3] A. Friedrich, Mikro-Methoxylbestimmung, Ztschr. f. physiol. Chemie 163, 141 bis 148 (1927).

Agenzien waren vollkommen negativ. Zum Reinigen des Apparates schaltet man denselben mit dem Einleitungsrohr des Siedekölbchens an eine Wasserstrahlpumpe, saugt Wasser durch und trocknet ihn schließlich durch vorsichtiges Erwärmen im Luftstrom über leuchtender Flamme.

Bei der Durchführung von Probeanalysen mit reinsten Testsubstanzen machten sich die eingangs beschriebenen Schwierigkeiten mit dem Schliffstück wieder geltend. Im Laufe dieser Versuche sind zwei Glasschliffe gesprungen, ein dritter mußte wegen Undichtheit ausgetauscht werden. Es war daher naheliegend, zur ursprünglichen Anordnung des Apparates nach Pregl zurückzugreifen und den ganzen Apparat aus einem Stück herzustellen. Die Firma Paul Haack in Wien hat einen solchen Apparat ohne Schliffstück aus Jenaer Geräteglas geblasen. Bei der Ueberprüfung seiner Brauchbarkeit hat sich derselbe als tadellos erwiesen. Das Destillationskölbchen, mit welchem bisher eine Reihe von Destillationen durchgeführt wurde, zeigte sich dieser Beanspruchung vollkommen gewachsen. Es ist selbstverständlich klar, daß dieses Kölbchen keinem momentanen Temperaturwechsel ausgesetzt werden darf. Zu seiner Erhitzung wurde das Bad mit fein pulverisiertem Kupferoxyd gefüllt, welches das Kölbchen gleichmäßig einbettet und die Wärme gut leitet. Zum Schlusse der Destillation, nachdem das Kölbchen bis zu einer Stunde auf 330 bis 360° erhitzt war, entfernt man nur den Brenner und läßt bei fortlaufendem Gasstrom das Kölbchen mit Heizbad auf 100° abkühlen. Erst dann entfernt man letzteres und wartet, bis das Kölbchen Zimmertemperatur erreicht. Zum Rücktransport der Jodwasserstoffsäure stellt man den Glashahn quer, zieht den Gaszuleitungsschlauch von der Waschflasche ab und saugt mit dem Munde an.

Was die Durchführung der Bestimmungen an sich betrifft, haben wir uns mit gutem Erfolg an die von S. Edlbacher beschriebene Methodik gehalten; es wurden jedoch bei jeder Bestimmung zwei Destillationen durchgeführt. Hat man eine unbekannte Substanz zu analysieren, empfiehlt es sich, nach der zweiten Destillation die vorgelegte alkoholische Silbernitratlösung durch eine frische zu ersetzen und sich durch eine dritte Destillation zu überzeugen, daß tatsächlich alles abspaltbare Methyl bereits gewonnen ist.

Zweckmäßig fügt man vor der zweiten Destillation wieder etwas frische Jodwasserstoffsäure zu.

Zur Zeit des Abschlusses der vorliegenden Untersuchung ist von Paul Haas[4] eine Veröffentlichung über die Mikro-Methylimidbestimmung erschienen. Der Autor kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Schluß, daß Methylimidwerte nur annähernd bestimmt werden können. Als Ursache hiefür gibt er an, daß einerseits von Substanzen mit mehreren Methylimidgruppen nicht alles Methyl abgespalten werden kann, anderseits die Phosphorsuspension in der Waschvorrichtung nicht imstande ist, Jodwasserstoff zurückzuhalten. Was den ersten Einwand betrifft, so ist es bereits von der Makromethode her bekannt, daß bei manchen Substanzen das Methyl nicht restlos abspaltbar ist. Dies trifft sonach die Methode an sich und hat mit der Mikromodifikation derselben nichts zu tun. Zum zweiten Einwand muß bemerkt werden, daß die Phosphorsuspension nur zur Absorption von elementarem Jod dienen kann, welches in minimaler Menge durch Zersetzung der Jodwasserstoffsäure entsteht und nicht zum Zurückhalten von überdestillierender Jodwasserstoffsäure. Reicht die Luftkühlung zur Kondensation derselben nicht aus, so muß man eben die beiden Kondensationskugeln durch Eintauchen in ein Becherglas mit Wasser kühlen.

P. Haas berichtet weiters über Versuche, den Einfluß von Lösungsmittelzusatz (Phenol, Essigsäureanhydrid) auf das Ergebnis der Bestimmung zu ermitteln, und fand, daß im allgemeinen kein wesentlicher Einfluß derselben zu verzeichnen ist. Wie von der Mikromethoxylbestimmung her bekannt, ist der Einfluß des Lösungsmittels verschieden, je nach der zu analysierenden Substanz. So geben z. B. Substanzen aus der Vanillingruppe, ferner sämtliche Ligninpräparate ohne Lösungsmittel oder mit geringem Zusatz derselben vollkommen richtige Werte; Methoxynaphthalin gibt ohne Lösungsmittel nur einen Teil des Methyls ab, wird es vor der Bestimmung in Phenol restlos gelöst, das gesamte Methyl. Schließlich gibt es Substanzen, die ungelöst überhaupt kein Jodmethyl abspalten, wie dies von H. Mayer[5] bei Stilben gefunden wurde. Der Einfluß des Lösungsmittels richtet sich sonach ganz nach der Eigenart der Substanz. Läßt sich bei einer Methylimidbestimmung das gesamte Methyl nicht gewinnen, wäre zu versuchen, ob durch vollkommene Auflösung der Substanz vor Beginn der Bestimmung eine Erhöhung des Wertes erreicht werden kann oder nicht.

---

[4] Mikrochemie, VII. neue Folge (1929), pag. 69.
[5] M. 38, 358 (1917).

Die Schwierigkeiten, die der Autor bei der Bestimmung von Methoxyl neben Methylimid erblickt, sind nicht ganz klar. Nach seinen Ausführungen kann bei der „Destillation" jener Punkt nicht mit Sicherheit erreicht werden, bei welchem nur das dem Methoxylgehalt entsprechende Jodsilber gewonnen wird, ohne daß bereits Jodalkyl von der Methylimidgruppe dabei ist. Diesbezüglich ist zu sagen, daß zur Gewinnung des Jodsilbers von der Methoxylgruppe das Kölbchen zunächst nur am Mikrobrenner erhitzt wird, so daß die Jodwasserstoffsäure ruhig unter Rückflußkühlung kocht, wie bei der Mikromethoxylbestimmung. Ist nach 20 bis 30 Minuten das gesamte Alkyl abgespalten, wechselt man die Vorlage und beginnt erst dann mit der Destillation der Jodwasserstoffsäure.

Die Mängel, die P. Haas der Mikromethylimidbestimmung zuschreibt, sind sonach teils durch Verwendung von unreinen Agenzien, teils durch unsachgemäße Durchführung der Bestimmung bedingt.

Theobromin: 4·253 mg Subst. geben 11·016 mg AgJ
3·685 mg „ „ 9·500 mg „

ber. 16·68% CH_3; gef. 16·57, 16·51% CH_3.

β-Naphtholmethyläther: 4·115 mg Subst. geben 6·114 mg AgJ
3·270 mg „ „ 4·920 mg „

ber. 19·60% CH_3O; gef. 19·63, 19·87%.

Bei Bestimmung von Methoxyl mit dem Methylimidbestimmungsapparat muß die Kristallisierschale mit warmem Wasser ebenfalls verwendet werden, um die Kondensation von Jodalkyl zu verhindern.

Bemerkungen zur Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Von F. Halla.

(Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.)

Die bisher in der Mikroanalyse angewendeten beiden Modifikationen der Stickstoffbestimmung nach Dumas unterscheiden sich bekanntlich dadurch, daß bei der Pregl schen Anordnung auf die mit blankem Kupfer gefüllte Zone des Verbrennungsraumes (I) noch eine weitere mit Kupferoxyd beschickte Zone (II) folgt (Kupfer mittelständig), während letztere in der Anordnung nach Dubsky-Funk fehlt (Kupfer endständig). Die Pregl sche Maßnahme verfolgt den Zweck, Kohlenoxyd, das sich durch Reduktion des Spülgases (CO_2) am blanken Kupfer gebildet haben könnte, neuerlich zu oxydieren und so zu verhindern, daß infolge Beimischung von CO zum gemessenen Stickstoff bei der Ablesung im Eudiometer zu hohe Stickstoffgehalte vorgetäuscht werden. Welche der beiden Anordnungen den Vorzug verdient, ist noch nicht entschieden. Die nachstehenden Ausführungen sollen einen Beitrag zu diesem Problem vom theoretischen Standpunkte liefern.

Es sei zu diesem Zwecke ausgegangen von einigen Berechnungen, die Verfasser über das Kohlensäure-Kohlenoxyd-Gleichgewicht an Kupfer angestellt hat[1]; ihre uns hier interessierenden Ergebnisse seien in nachstehender Tabelle 1 zusammengestellt. Sie beziehen sich auf das hier ausschließlich in Betracht kommende Temperaturintervall von 500 bis 700° C.

Tabelle 1 (Drucke in Atm.).

t°C	log K_{pCO_2}	log p	log p′	log p″	log K	log K′
700	— 21,3	— 9,9	— 2,5	—	— 5,7	— 9,5
650	— 23,0	— 11,3	— 2,7	—	— 5,9	— 10,1
600	— 24,8	— 12,5	— 3,0	—	— 6,2	— 10,9
550	— 26,9	— 13,8	— 3,2	— 3,6	— 6,6	— 11,8
500	— 29,1	— 15,0	— 3,5	—	— 7,0	— 12,8

Hierin bedeuten:

$$K_{pCO_2} = p^2_{CO} \cdot p_{O_2} / p^2_{CO_2}$$

die Konstante des Kohlensäuredissoziationsgleichgewichtes

---

[1] F. Halla, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 180 (1929), 83, im folgenden als (A) bezeichnet.

$$2\,CO + O_2 \rightleftharpoons 2\,CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

p den Sauerstoffpartialdruck bei der Dissoziation des Kupferoxyduls nach der Gleichung

$$2\,Cu_2O \rightleftharpoons 4\,Cu + O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2),$$

p' den Sauerstoffpartialdruck bei der Dissoziation des reinen Kupferoxydes nach der Gleichung:

$$2\,CuO \rightleftharpoons Cu_2O + O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3),$$

p'' den Sauerstoffpartialdruck über einer festen Lösung von CuO und Cu_2O (s. w. u.), ferner

$$K = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$$

die Gleichgewichtskonstante der Kohlensäurereduktion an Kupfer, entsprechend der Gleichung

$$2\,Cu + CO_2 = Cu_2O + CO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4),$$

K' den analogen Ausdruck für das Gleichgewicht

$$2\,CuO + CO = Cu_2O + CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

Beim Durchströmen des aus Kohlendioxyd bestehenden Spülgases durch die einzelnen Zonen der Verbrennungsröhre spielen sich folgende Vorgänge ab:

In dem Teil des Rohres, in dem die Substanz mit pulverigem CuO verbrannt wird, stellt sich bei vollständiger Verbrennung — eine Bedingung, die ja bei richtig geführtem Prozeß stets erfüllt ist — das Gleichgewicht (5) vollständig ein, und zwar, wie die Werte von log K' in Tabelle 1 lehren, weitgehend nach rechts verschoben. Dabei ist der Sauerstoffpartialdruck durch die Werte von p' (beziehungsweise log p' in Tabelle 1) gegeben. Das Spülgas enthält also in diesem Falle je nach der Temperatur CO vom Partialdruck 10^{-10} bis 10^{-13} Atm. und Sauerstoff vom Partialdruck CO zirka 10^{-3} Atm.

Nach den Erfahrungen bei der Reduktion von Eisenoxyden (Erzen) durch Kohle[2] würde man zunächst geneigt sein, anzunehmen, daß auch in dem von uns betrachteten Raumteil die Reaktion im wesentlichen über die Gasphase verläuft. Ihre Vollständigkeit hätte dann aber völlige Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes über dem CuO zur Voraussetzung, wogegen aber Gründe angeführt werden können (s. w. u.). Es dürfte daher die Verbrennung wahrscheinlich so verlaufen, daß die Produkte

[2] Williams, Barrett, Larsen, Stahl u. Eisen 45 (1926), 589, 1531.

der trockenen Destillation der organischen Probe am CuO adsorbiert und in dieser Adsorptionsschicht vom Sauerstoff des CuO oxydiert werden, ohne daß dessen Partialdruck sich gegen den Gasraum hin vollständig auswirkt. Würde eine solche Einstellung überhaupt unterbleiben, so hätten wir es mit dem Extremfall der Kohlensäuredissoziation bei Abwesenheit von beigemischtem Sauerstoff zu tun; der Sauerstoffpartialdruck betrüge dann in erster Näherung $\sqrt[3]{2K_{pCO_2}}$, läge also in dem betrachteten Temperaturintervall zwischen 10^{-7} Atm. (700°) und 10^{-10} Atm. (500°). Die Kohlenoxydpartialdrucke wären doppelt so groß, also von der gleichen Größenordnung.

Nehmen wir einen dazwischenliegenden Fall an, der das eine Extrem (vollständige Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes) als Spezialisierung in sich enthält, so haben wir also ein gasförmiges System vor uns, das im Sinne der Phasenregel zwei unabhängige Bestandteile (CO_2, O_2) enthält. Tritt nun dieses Gas in die Zone I (blankes Cu) über, so kommt Cu als neuer unabhängiger Bestandteil hinzu; wir haben nunmehr drei unabhängige Bestandteile in zwei Phasen und — da über Temperatur und Gesamtdruck verfügt ist — einen Freiheitsgrad. Das System ist also befähigt, eine neue Phase auszubilden. Als solche kommt im betrachteten Temperaturintervall nur ein Oxyd des Kupfers, und zwar — nach der chemischen Erfahrung — Cu_2O, sei es frei oder in fester Lösung mit Cu, in Betracht[3]. Die Ausbildung dieser neuen Phase wird unter teilweisem Verbrauch des Sauerstoffes in der Gasphase so lange erfolgen, bis der Partialdruck des Sauerstoffes in der Gasphase gleich dem des Bodenkörpers geworden ist. Nach unseren Kenntnissen über das System Kupfer-Sauerstoff[4] ist nun nicht anzunehmen, daß die unser Gleichgewicht am blanken Kupfer bestimmenden Sauerstoffpartialdrucke von denen des reinen Cu_2O in nennenswertem Maße abweichen. Abgesehen davon, daß die thermische Analyse des Systems Kupfer-Sauerstoff kein Anzeichen einer Mischkristallbildung erkennen läßt, kann letztere auch aus folgendem Grunde kein größeres Ausmaß erreichen: das Eutektikum $Cu—Cu_2O$ liegt bei 3,4 Gewichtsprozent Cu_2O; wegen des bekannten Lagenverhältnisses von Liquidus- und Soliduslinie in Systemen mit Mischkristallbildung müßte daher die Cu_2O-Konzentration des mit Cu_2O gesättigten Kupfers noch

[3] W. Feitknecht, Ztschr. f. Elektrochem. 35 (1929), 142.

[4] Heyn, Landolt-B.-R., 5. Aufl., II, 562.

kleiner sein als der angegebene Betrag. Selbst wenn die mit unserem Mischkristall im Gleichgewichte stehende feste Phase nicht reines Cu_2O wäre, sondern solches, das selbst wiederum Cu in fester Lösung enthielte, so ist — bei dem im allgemeinen reziproken Verhalten der gegenseitigen Löslichkeiten fester Stoffe mit Mischungslücke — nicht anzunehmen, daß Cu_2O Kupfer in solcher Menge aufzunehmen vermag, daß die Partialspannung dieser (sowie der mit ihr im Gleichgewicht stehenden reziproken) festen Lösung erheblich unter der des reinen Cu_2O liegen könnte. Es werden daher schon sehr kleine Cu_2O-Mengen in den obersten, für die Gleichgewichtseinstellung gegenüber dem Gasraum in Betracht kommenden Atomschichten hinreichend sein, um praktisch denselben Partialdruck wie reines Cu_2O hervorzurufen. Träfen diese sehr wahrscheinlichen Annahmen nicht zu, dann wäre die Diffussionsgeschwindigkeit von Bedeutung, mit der oberflächlich gebildetes Cu_2O von der mit ihm gesättigten Kupferoberfläche nach den tieferen Schichten abzuströmen vermag.

In der Zone I ist der Sauerstoffpartialdruck durch die Dissoziation des Cu_2O (Gleichung 2) bestimmt und durch die p-Werte in Tabelle 1 gegeben, der Partialdruck des CO durch die Gleichgewichtskonstante K des Gleichgewichtes der Kohlensäurereduktion an Cu (Gleichung 4). Die p-Werte bewegen sich im angegebenen Temperaturintervall zwischen 10^{-10} (700°) und 10^{-15} (500°), die des CO-Partialdruckes zwischen 10^{-6} und 10^{-7} beziehungsweise — wenn man die Unsicherheit der zugrunde liegenden Werte von K_{pCO_2} berücksichtigt — zwischen 10^{-5} und 10^{-6}. Selbst der Wert 10^{-5} liegt innerhalb der Fehlergrenze der Methode (bezogen auf das Analysenresultat (vgl. A). Das würde also bedeuten, daß die Hinzufügung einer endständigen Zone II überflüssig ist, und dies bestätigen auch die Ergebnisse von Böck und Beaucourt[5], die, nach beiden Varianten arbeitend, identische Resultate selbst bei schwer verbrennlichen Substanzen erhielten.

Daß es unter abnormen Verhältnissen an der Cu-Oberfläche (Verunreinigungen des Cu) zu einer Herabsetzung der Sauerstoffpartialdrucke an derselben und damit zu einer CO-Bildung über das angegebene Ausmaß kommen kann, scheint aus einer Reihe von älteren Veröffentlichungen hervorzugehen (vgl. die Literaturzusammenstellung bei Böck und Beaucourt[5]). Dies kann durch Bedeckung der Oberfläche mit fremden Oxyden, mit adsorbierbaren Fremdgasen, endlich durch

[5] F. Böck und K. Beaucourt, Mikrochemie 6 (1928), 69.

Mischkristallbildung des Cu_2O mit den fremden Oxyden usw. erklärt werden. Nach den erwähnten Ergebnissen der genannten Autoren scheinen solche Abweichungsmöglichkeiten praktisch kaum ins Gewicht zu fallen und dürften größtenteils durch Anwendung von reinem Cu vermieden werden.

Gegen solche Zufälligkeiten würde die Pregl sche Anordnung immerhin einen gewissen Schutz bilden, wenn nicht ihrer Anwendung ein anderes Bedenken entgegenstünde. Beim Uebertreten des Gases von I nach der Zone II (wenn eine solche angewendet wird) treten nun wieder dieselben Verhältnisse ein, die wir bereits in der Verbrennungszone angetroffen haben, da derselbe Bodenkörper (CuO) vorliegt. Theoretisch hätten wir also bei einer Temperatur von 650° C und einer durchschnittlichen Menge von 90 ccm Spülgas bei voller Sättigung mit Sauerstoff vom Partialdruck $p' = 10^{-3}$ Atm. mit einer Beimischung von 0,1 ccm des letzteren zu rechnen, also mehr als doppelt soviel, als die Stickstoffablösung maximal beträgt. Nun liegt nach den Untersuchungen von Móles und Payá[6] in dem in der Zone II gewöhnlich verwendeten Kahlbaumschen Kupferoxyd in Stiften kein reines CuO, sondern eine feste Lösung von CuO und Cu_2O vor[7], deren Sauerstofftensionen p'' (Tabelle I) zwar kleiner sind als die des reinen CuO, aber nicht um soviel, daß dies den eben angegebenen Sauerstoffgehalt des Spülgases wesentlich beeinflussen könnte. Wenn sich ein solcher Gehalt während einer Operation nicht störend bemerkbar macht, so liegt dies jedenfalls an einer relativ langsamen Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes; nur diesem Umstand ist es zu verdanken, daß sich die Pregl sche Anordnung nicht schädlich auswirkt.

Bei den bisherigen Betrachtungen haben wir auf den immer vorhandenen Wasserdampf keine Rücksicht genommen. Will man seinen Einfluß diskutieren, so hat man entweder statt der Kohlensäurereduktion die Wasserreduktion an Cu

$$Cu + H_2O \rightleftharpoons Cu_2O + H_2$$

oder, was auf dasselbe hinausläuft, simultan mit der Kohlensäuredissoziation das Wassergasgleichgewicht im Gasraum zu betrachten. Eine

---

[6] Móles und Payá, Ann. Soc. Quim. Fis. Espan 20 (1922), 563, Landolt-B.-R., 5. Aufl., Erg.-Bd. 768.

[7] 40% CuO + 60% Cu_2O; die Beziehung der Analysenwerte auf diese Komponenten erscheint willkürlich, da die Stifte eine Kupferseele besitzen. Die Originalarbeit war leider nicht zur Hand.

einfache, an Hand der Gleichgewichtskonstante der letzten Reaktion[8] durchgeführte Rechnung zeigt, daß erst bei einem Wasserdampfpartialdruck von 0,5 Atm. im Spülgas der CO-Gehalt desselben um etwa 50%, also noch nicht größenordnungsmäßig, vermindert wird. Der Wasserdampf kommt also bei unseren Betrachtungen höchstens als ein die Kupferoberfläche affizierendes Fremdgas (im oberwähnten Sinne) in Frage.

Schließlich könnte noch der Einwand erhoben werden, daß den in Tabelle 1 der Diskussion zugrundegelegten berechneten Werten keine reale Bedeutung zukomme, unter Hinweis auf die von Böck und Beaucourt (l. c.) bei längerem Erhitzen von Cu in strömender Kohlensäure beobachteten steigenden Restgasmengen. Wollte man dieses Restgas für Kohlenoxyd nehmen, so müßte es seine Entstehung allerdings einer Gleichgewichtseinstellung verdanken; dann müßte aber eine solche Einstellung während der ganzen Operation vorhanden sein und die auf eine Operation zeitlich umgerechnete Menge wäre hinreichend, jede mikroanalytische Stickstoffbestimmung illusorisch zu machen. Daher kann das Restgas nur von Gaseinschlüssen in den Poren des (reduzierten) Kupfers herstammen.

Zusammenfassung:

1. Die Verhältnisse bei der mikroanalytischen Stickstoffbestimmung nach Dumas werden vom Standpunkt der dabei in Betracht kommenden Gleichgewichte erörtert.

2. Hiebei ergibt sich, in Uebereinstimmung mit neueren Versuchsergebnissen, daß die Pregl'sche Anordnung CuO keine unbedingt erforderliche Sicherheitsmaßnahme darstellt.

Den Herren Prof. F. Böck und Dr. K. Beaucourt bin ich für viele wertvolle Hinweise zu Dank verpflichtet.

---

[8] Vgl. etwa Eucken und Fried, Ztschr. f. Physik 29 (1924), 53: $K = p_{CO_2} \cdot p_{H_2} / p_{CO} \cdot p_{H_2O} = 0{,}5$ bei 686° C.

Mikrobestimmung von Schwefel, Phosphor und Arsen in organischen Substanzen nach der Methode von O. Gasparini.

Von Kurt Heller.

(Aus dem chemischen Institut der deutschen Universität Prag.)

Die Methode von O. Gasparini[1], organische Substanzen durch Elektrolyse in salpetersaurer Lösung zu zerstören, hat sich bei makrochemischen quantitativen Bestimmungen von Schwefel, Arsen und Phosphor gut bewährt, und in letzter Zeit wurden auch Brom- und Jodverbindungen nach dieser Methode analysiert[2].

Mit einem „Mikro-Gasparini", der in der Absicht konstruiert wurde, eine Art Universalapparat für die quantitative mikrochemische Bestimmung der genannten Elemente zu erhalten, habe ich Versuche angestellt, die dessen Brauchbarkeit für die Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Arsen in organischen Substanzen erweisen. Dagegen ergaben die Analysen von Brom- und Jodverbindungen bisher sehr unbefriedigende Resultate.

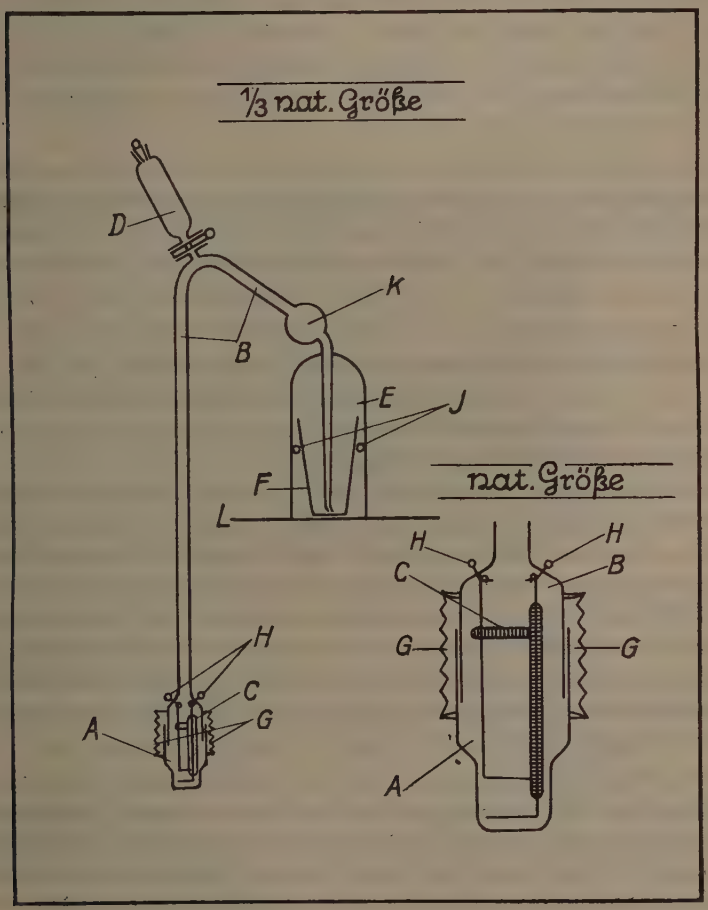
Der Apparat besteht (siehe Zeichnung) aus einem Becherchen **A** und einem gebogenen Rohr **B**, die durch einen Schliff miteinander verbunden sind. Sie werden durch die Spiralfedern **G** zusammengehalten. Knapp oberhalb des Schliffes sind zwei Platindrähte **H** eingeschmolzen, die außen zu Schlingen und innen zu Häkchen gebogen sind, in denen die Elektroden **C** eingehängt werden. Diese bestehen aus zwei kreisförmigen Platinblechen, an denen zwei Platindrähte angeschmolzen sind. Ihre Enden bilden Schlingen, die zum Einhängen in die Häkchen **H** dienen. Der längere Draht ist durch einen Glasmantel isoliert. Die Elektroden sind durch ein Glasstäbchen zwischen den zwei Drähten versteift. Am Rohr **B** ist an der Biegung ein Einfülltrichter **D** so angebracht, daß er durch geringes Neigen des Apparates das Auswaschen beider Rohrschenkel gestattet. Die Glashaube **E** soll die Vorlage **F** vor Staub schützen und die Kugel **K** ein Zurücksteigen der Flüssigkeit aus der Vorlage verhindern. In der Glashaube **E** befinden sich zwei Luftlöcher **J**.

---

[1] Gazz. chim. ital. Bd. 37, S. 426 (1907).

[2] K. Heller, Ztschr. f. anal. Chemie (1929).

Der Apparat wurde aus Jenaer Hartglas hergestellt. Er ist während der Elektrolyse an einem Stativ befestigt, und zwar durch eine kleine



Klammer, die den längeren Schenkel des Rohres B hält, und durch einen Ring mit Glasplatte L, auf dem die Vorlage F und die Glashaube E steht.

Bei den zahlreichen Versuchen, Schwefel in Sulfonal quantitativ zu bestimmen, habe ich folgende Arbeitsweise eingehalten:

Die Substanz wird direkt im Becherchen A eingewogen und dann der gut entfettete und getrocknete Apparat zusammengestellt. Als Vorlage dient der Tiegel F, der mit 0.5 ccm Wasser gefüllt unter die Glas-

haube E gestellt wird. Sein Gewicht wird vorher gemeinsam mit einem Filterstäbchen nach F. Emich[3] genau ermittelt. (Gewicht zirka 12 g.)

Verwendet wurden Tiegel der staatlichen Berliner Porzellanmanufaktur, Form Nr. 0.2033, von zirka 7 g Gewicht, 30 mm oberem, 22 mm unterem Durchmesser, 35 mm Höhe und 16 ccm Fassungsraum. Als Filterstäbchen kamen die der Berliner staatlichen Porzellanmanufaktur, Form Nr. 0.9886, in Verwendung.

Nun läßt man durch den Einfülltrichter D Salpetersäure von spezifischem Gewicht 1.4, 3 bis 5 mm über der oberen Elektrode sehr langsam zulaufen. Bei raschem Einfüllen bildet sich nämlich im Rohr B manchmal eine Flüssigkeitssäule, die dann nur durch Lüften beim Schliff zu entfernen ist. Die Elektrolyse wird bei einer Stromstärke von 0.5 bis 0.7 Ampère vorgenommen.

Nach beendigter Elektrolyse pflege ich das quantitative Auswaschen auf folgende Weise vorzunehmen: Vom Einfülltrichter D aus wird vor allem der kürzere Schenkel des Rohres B zwei- bis dreimal durch entsprechendes Neigen des ganzen Apparates ausgewaschen und dann das Rohrende abgespült, was durch die seitlichen Löcher J der Glashaube E erleichtert wird. Nach Abnahme des Becherchens A ist die Vorlage F sofort so unter das Rohr B zu stellen, daß die Elektroden in den Porzellantiegel eintauchen. Der längere Schenkel des Rohres B wird ebenfalls vom Einfülltrichter D aus dreimal gewaschen, der Schliff abgespült, die Elektroden mit einer Platinpinzette abgenommen und gewaschen. Bei unrichtigem Auswaschen muß man den Inhalt des Tiegels F und den des Becherchens A nebeneinander eindampfen und erst später den Inhalt des Becherchens quantitativ in den Tiegel überführen.

Der Tiegelinhalt wird nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Nach zweimaligem Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure nimmt man mit Wasser auf, saugt ab und wäscht mit heißem Wasser. Nach dem Glühen wird nochmals mit heißem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen[4].

---

[3] Mikrochem. Praktikum, München 1924, S. 63 ff. Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. München 1926. S. 84 ff.: H. Häusler, Ztschr. f. anal. Chemie 64, 361 (1924). A. Benedetti-Pichler, Ztschr. f. anal. Chemie 64, 409 (1924); E. Schwarz-Bergkampf, Ztschr. f. anal. Chemie 69, 321 (1926). K. Heller und K. Meyer, Ztschr. f. anal. Chemie 71, 117 (1927).

[4] E. Schwarz-Bergkampf, K. Heller und K. Meyer, a. a. O.

Anfangs erhielt ich stets viel zu hohe Resultate, erst nach dem Kochen des ganzen Apparates in konzentrierter Salpetersäure waren die Werte konstant, aber alle zu hoch. Zahlreiche Leerversuche ergaben nun folgende Gewichtszunahme:

Bei	3stündiger	Elektrolyse	9 γ
„	4 „	„	10 γ
„	5 „	„	12 γ

Durch die von F. Feigl[5] aufgefundene, außerordentlich empfindliche Reaktion auf Kieselsäure, die auf Reduktion von Siliko-Molybdänsäure durch Benzidin beruht, ließ sich schließlich nachweisen, daß die Gewichtszunahme, wenigstens zum Großteil, auf die Anwesenheit von gelösten Silikaten zurückzuführen ist.

Bei den angegebenen Analysen von Schwefel ist vom gefundenen Gewicht des Bariumsulfates je nach der Elektrolysendauer die Anzahl γ abgezogen, die aus den Leerversuchen ermittelt wurde.

Bei Arsenbestimmungen wird der Tiegelinhalt nach Zusatz von 2 Tropfen 2n-Schwefelsäure zur Trockne eingedampft; die Fällung erfolgt genau nach F. Pregl[6]. Bei 6- bis 12stündigem Stehen wird der Tiegel in einen Exsikkator gebracht, in dem ein Näpfchen mit 20%igem Ammoniak steht. Es erübrigt sich dann der neuerliche Zusatz von Ammoniak vor dem Absaugen mit dem Filterstäbchen. Der geglühte Niederschlag ist stets nochmals zu waschen. Zum Auswaschen werden insgesamt 6 bis 10 ccm 2,5%igen Ammoniaks und ebensoviel 96%igen Alkohols verwendet.

Bei Phosphorbestimmungen wird der Inhalt des Apparates nach beendigter Elektrolyse in ein Jenaer Becherglas vom Fassungsraum: 50 ccm, Durchmesser: 40 mm, Höhe: 65 mm und Gewicht: 26 g übergeführt. Nach dem Eindampfen zur Trockne fällt man nach den Preglschen Vorschriften als Molybdat[7] und verwendet Makrofilterstäbchen[8] zum Absaugen. Der Becher wird nach dem Waschen des Niederschlages mit Azeton, außen mit azetonfeuchtem Rehleder abgewischt, im Vakuum getrocknet und innerhalb der nächsten 5 Minuten nach Aufheben des Unterdruckes gewogen[9].

---

[5] Bisher unveröffentlichte Privatmitteilung.
[6] Die quantitative organische Mikroanalyse, S. 159 ff. (1923).
[7] Die quantitative organische Mikroanalyse, S. 151 ff. (1923).
[8] Form Nr. 0.9887, staatl. Porzellanmanufaktur.
[9] K. Heller und K. Meyer, a. a. O.

Beleganalysen:

Sulfonal:

Einwaage mg	$BaSO_4$ mg	Elektrolysendauer in Stunden	Prozente **S** gefunden:	berechnet:
6,381	13,098	5	28,19	28,10
4,818	9,959	5	28,39	28,10
5,688	11,719	4	28,30	28,10
4,826	9,894	4	28,16	28,10

Tetramethyl-diamino-diphenyl-phosphinige Säure + H_2O:

Einwaage mg	Ammonium-phosphormolybdat mg	Elektrolysendauer in Stunden	Prozente **P** gefunden:	berechnet:
8,584	57,46	2	9,72	9,58
6,435	43,70	2	9,86	9,58

Faktor = 0,014524 (nach F. Pregl [10]).

Tetramethyl-diamino-diphenyl-arsinige Säure:

Einwaage mg	$Mg_2As_2O_7$ mg	Elektrolysendauer in Stunden	Prozente **As** gefunden:	berechnet
7,364	3,422	2	22,43	22,57
7,507	3,472	2	22,33	22,57

[10] A. A. O.

Beiträge zur systematischen Tüpfelanalyse.

Von Kurt Heller und Paul Krumholz.

(Aus dem chem. Laboratorium der deutschen Universität in Prag.)

1. Mitteilung.

In den letzten Jahren ist von F. Feigl[1] und seinen Mitarbeitern darauf hingewiesen worden, daß sich durch systematische Anwendung organischer und komplexchemischer Reaktionen viele spezifische Nachweis- und Bestimmungsmethoden erzielen lassen. Denselben kommt mitunter darum eine besondere mikrochemische Bedeutung zu, weil sie sich auch häufig durch eine große Empfindlichkeit auszeichnen. Wie F. Feigl[2] dargetan hat, ist für die mikrochemische Auswertung einer Reaktion vor allem deren „Erfassungsgrenze" maßgebend, worunter die Menge in γ zu verstehen ist, die sich in einem bestimmten Volumen noch einwandfrei erkennen läßt. Reaktionen, durch welche eine Stoffmenge von 10 γ (gleichgültig, in welchem Volumen) erfaßt werden kann, sind nach dem Vorschlag Feigls als mikrochemisch zu bezeichnen.

Dadurch, daß lediglich die Erfassungsgrenze, nicht aber die Durchführungsart einer Reaktion das Charakteristische eines mikrochemischen Nachweises darstellt, erscheint neben der altbewährten Methodik der qualitativen Mikroanalyse, wie sie vor allem von Emich und Schorl ausgearbeitet wurde, noch eine andere als eine mikrochemische, nämlich die sogenannte Tüpfelanalyse, worunter das Arbeiten mit Makrotropfen zu verstehen ist. Bei hinreichender Empfindlichkeit und Eindeutigkeit einer Reaktion lassen sich bei der Durchführung als Tropfenreaktion ebenso kleine, ja mitunter sogar geringere Substanzen erfassen als nach den klassischen Methoden der qualitativen Mikroanalyse.

Sehr häufig stellt die Durchführung von Tropfenreaktionen eine wesentliche Vereinfachung von mikrochemischen Nachweisen dar, weil sie mit sehr einfachen Behelfen ausführbar ist, die bei den klassischen Methoden nicht zu vermeiden sind (zum Beispiel Aenderung der Kristallgestalt durch Lösungsgenossen). Voraussetzung für die mikrochemische Verwertbarkeit eines Nachweises in Form einer Tüpfelreaktion ist daher stets möglichst weitgehende Spezifität und Empfindlichkeit, da nur eine sehr empfindliche Reaktion eine den mikrochemischen Ansprüchen entsprechende Erfassungsgrenze bieten kann.

F. Feigl hat als erster auf die Verwendbarkeit von Tropfenreaktionen im systematischen Analysengang hingewiesen[3]; er hat dieselben fast ausschließlich auf Filtrierpapier durchgeführt, wodurch sich auch kapillarchemische Eigenschaften des Papieres verwerten lassen (zum Beispiel gleichzeitige Fällung und Filtration).

---

[1] Siehe C. B. ab 1920.

[2] Mikrochemie 1, 4 (1923).

[3] Ztschr. anal. Chem. 60, 1 (1921).

Ueber Tüpfelreaktionen auf nicht porösen Unterlagen (Uhrgläsern, Tüpfelplatten) liegen bisher nur wenige Erfahrungen vor. Wir haben deshalb Versuche angestellt, Tropfenreaktionen auf Porzellantüpfelplatten durchzuführen, vornehmlich im Hinblick auf ihre praktische Anwendung im Verlaufe des systematischen Analysenganges. Bekanntlich läßt es sich häufig nicht vermeiden, daß bei gewissen Reaktionen mehrere Reagenslösungen verwendet werden müssen; damit ist bei der Durchführung auf Filtrierpapier infolge der Kapillarität des Papieres ein unerwünschtes Ausbreiten der Flüssigkeit verbunden, ein Nachteil, der bei der Verwendung von Tüpfelplatten nicht auftritt. Weiterhin bietet die Durchführung von Tropfenreaktionen auf nicht poröser Unterlage den Vorteil der leichteren Erkennung von Farbreaktionen, insbesondere bei farbigen Lösungen, schließlich bedeutet sie auch eine wesentliche Ersparnis da die Tüpfelplatten unbegrenzt haltbar sind.

Wir haben die Anwendung von Tüpfelreaktionen für den Nachweis häufiger vorkommender Metalle überprüft und versucht, einige Verbesserungen auszuführen, die vor allem durch Verwendung der Tüpfelplatten ermöglicht wurden.

Dabei haben wir zahlreiche Reaktionen aufgenommen, die von F. F e i g l und Mitarbeitern in den letzten Jahren beschrieben worden sind.

Experimenteller Teil.

Bei der Ausführung der Tropfreaktionen auf Tüpfelplatten (verwendet wurden Platten mit Vertiefungen von ungefähr 1 ccm Fassungsraum) pflegen wir nach Zusatz jedes Tropfens die Flüssigkeit mit einem dünnen Glasstab zu vermischen.

Die Angabe der Empfindlichkeiten der einzelnen Nachweise erfolgt nach den hiefür vorgeschlagenen Bezeichnungen von F. F e i g l[4]; es bedeutet demnach der in eckiger Klammer stehende Buchstabe die Ausführungsart der Reaktion. (In unserem Falle bedeutet [Tr] eine Tropfenreaktion auf nicht poröser Unterlage.)

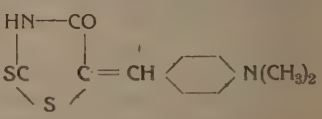
Die vor der Klammer stehende Zahl gibt die in 1 Tropfen (= 0·05 ccm) nachgewiesene Substanzmenge in γ an.

Kationen der H_2S-Gruppe.

Silber.

(Nachweis mittels p-dimethylaminobenzylidenrhodanin.)

Nach F. F e i g l[5] läßt sich Silber bei Abwesenheit von Quecksilber mittels p-dimethylaminobenzylidenrhodanin



[4] Mikrochemie 1, 4 (1923).

[5] Ztschr. anal. Chem. 74, 380 (1928).

sehr empfindlich durch das Auftreten eines roten Niederschlages (Ag-Salz des Rhodanins) nachweisen. Wir konnten feststellen, daß in zyankalihältiger Lösung wohl das Silber, nicht aber das Quecksilber reagiert, wodurch der Nachweis von Silber absolut spezifisch wird.

Zum Nachweis von Silber in einem Gemisch von Blei, Merkuro- und Silberchlorid, wie ein solches im systematischen Analysengang vorliegt, wird dasselbe mit einer 5%igen KCN-Lösung übergossen und 1 Tropfen des Filtrates auf der Tüpfelplatte mit 1 Tropfen einer alkoholischen Lösung des Reagens und 2 Tropfen 2 n HNO_3 versetzt.

Bei Anwesenheit von Silber entsteht eine Rotfärbung, welche bei kleinen Silbermengen zweckmäßig mit einem Blindversuch verglichen wird.

Erfassungsgrenze = 0·63 [Tr]
Empfindlichkeit = 1 : 80.000

Bei einer Verdünnung von 1 : 25.000 läßt sich Silber auch neben der 1000fachen Menge Merkuri-Ion erkennen.

Kupfer.

(Nachweis durch gleichzeitige Bildung von Kupfer- und Zinkquecksilberrhodanid.)

Wird eine Zinksalzlösung bei Gegenwart von Kupfer mit Ammoniumquecksilberrhodanid $(NH_4)_2$ [Hg (CNS)$_4$] gefällt, so ist der entstehende Niederschlag violett gefärbt.

Nach F. Feigl[6] eignet sich diese von Montequi[7] zum Zinknachweis empfohlene Reaktion auch für den Nachweis von Kupfer bei Abwesenheit von Ionen, welche farbige Doppelrhodanide mit Quecksilber liefern.

Ein Tropfen der salzsauren Lösung wird auf der Tüpfelplatte mit je 1 Tropfen einer 1% Zinkazetatlösung und des Reagens (einer Lösung von 8 g $HgCl_2$ und 9 g NH_4. CNS in 100 ccm Wasser) versetzt. Bei sehr kleinen Kupfermengen ist die violette Färbung des Niederschlages nach Absitzen desselben deutlich sichtbar.

In 2 n. HCl saurer Lösung beträgt die

Erfassungsgrenze = 0,1 (Tr)
Empfindlichkeit = 1 : 500.000

Der vorstehend beschriebene Kupfernachweis ist innerhalb der Kationen der Schwefelwasserstoffgruppe vollständig spezifisch.

---

[6] Mikrochemie 1 (N. F.), 16, 1929.
[7] Montequi, C. B. 1927, I, 2453.

Wismut.

(Nachweis mittels alkalischer Stannitlösung und Bleisalzen.)

Wismutsalze beschleunigen die Reduktion von Bleisalzen mittels alkalischer Stannitlösung[8].

Als Reagens dient ein vor Gebrauch hergestelltes Gemisch gleicher Teile einer 25% Natronlauge und einer 5% Lösung von Zinnchlorür in n/2 Salzsäure.

Auf eine Tüpfelplatte werden nacheinander 1 Tröpfchen einer 3% Bleiazetatlösung, 1 Tropfen der salzsauren Probelösung und 2 Tropfen des Reagens gebracht.

Bei größeren Wismutmengen entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag von metallischem Blei, bei kleineren nach einigen Minuten eine graue Färbung. Da Bleisalze allein nach längerem Stehen reduziert werden, muß zur völligen Eindeutigkeit des Nachweises ein Parallelversuch mit verdünnter Salzsäure ausgeführt werden.

In 1 normal salzsaurer Lösung beträgt die

Erfassungsgrenze = 0,01 (Tr)
Empfindlichkeit = 1 : 5,000.000

In salpetersaurer Lösung wird die Empfindlichkeit des Nachweises herabgesetzt.

Bei Anwesenheit von Kupfersalzen, welche durch Stannit ebenfalls langsam reduziert werden, wird vor dem Zusatz des Stannits ein Tropfen einer 5% KCN-Lösung zugefügt, wodurch das Kupfer in einen gegen Reduktionsmittel stabilen Zyanatokomplex übergeführt wird. Bei einer Verdünnung von 1 : 500.000 ist Wismut neben einem Parallelversuch mit einer 1% Kupferlösung auch bei Anwesenheit der 5000-fachen Kupfermenge nach 2 bis 3 Minuten deutlich zu erkennen.

Quecksilber.

(Nachweis mittels p-dimethylaminobenzylidenrhodanin.)

Quecksilbersalze stören die oben beschriebene Silberreaktion, da dieselben mit dem Rhodanin eine rote Färbung liefern[9].

Wir verwenden nun diese Reaktion zu einem bei Abwesenheit von Silber völlig spezifischen Nachweis des Quecksilbers.

---

[8] F. Feigl und P. Krumholz, Ber. 62 (1929), 1138.
[9] F. Feigl, Ztschr. anal. Chem., 74, 380 (1928).

Ein Tropfen der sauren Lösung wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen des Reagens und etwas festem Natriumazetat versetzt. Es entsteht eine rote Färbung, welche zweckmäßig mit der Farbe eines parallel ausgeführten Blindversuches verglichen wird. Konzentrierte Essigsäurelösungen zeigen schwache Rotfärbung, welche beim Verdünnen verschwindet.

In 2 normal salzsaurer oder salpetersaurer Lösung beträgt die

Erfassungsgrenze = 1,25 (Tr)
Empfindlichkeit = 1 : 40.000

Kadmium.

Zum eindeutigen Nachweis des Kadmiums neben Kupfer besteht bisher keine empfindliche Tropfenreaktion.

Wir haben nun gefunden, daß aus komplexen Kadmium- und Kupferzyanidlösungen das erstere durch Formaldehyd als $Cd(OH)_2$ ausgefällt wird, während der Kupferzyanatokomplex gegen Formaldehyd stabil ist.

Dieser Umstand und die Tatsache, daß Dinitrodiphenylkarbazid[10] ausfallendes $Cd(OH)_2$ blau anfärbt, kann zu einem empfindlichen Nachweis des Kadmiums neben Kupfer benützt werden.

Das Formaldehyd scheint hiebei die Bildung des blau gefärbten Produktes aus Dinitrodiphenylkarbazid und $Cd(OH)_2$ zu begünstigen. Das Reagens allein wird durch Formaldehyd violett gefärbt.

Wir haben den Chemismus dieser Reaktion noch nicht näher untersucht.

Zum Nachweis des Cd neben Cu in der ammoniakalischen Lösung der beiden Ionen wird auf der Tüpfelplatte ein Tropfen der Lösung mit je einem Tropfen einer 5% KCN-Lösung, 20% Na · OH und 0·1% alkoholischer Reagenslösung und hierauf mit 3 bis 4 Tropfen käuflichen Formaldehyds versetzt. Die entstehende Blaufärbung ist von der Violettfärbung eines mit Ammoniak ausgeführten Blindversuches deutlich zu unterscheiden.

---

[10] Wir nehmen an, daß das verwendete Reagens Dinitrodiphenylkarbazid

$$C{=}O \begin{cases} NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{cases}$$

ist; es wurde durch 5 Minuten langes Erhitzen eines Moles Harnstoff mit zwei Molen p-Nitrophenylhydrazin auf 150 bis 180° erhalten. Die Darstellung ist demnach die analoge wie die des Diphenylkarbazids, welchem es auch in den chemischen Eigenschaften ähnlich ist.

Weitere Untersuchungen über die Konstitution dieses Körpers sollen angestellt werden.

Bei Abwesenheit größerer Cu-Mengen betragen die

Erfassungsgrenze = 1,25 (Tr)
Empfindlichkeit = 1 : 40.000

Bei einer Verdünnung von 1 : 20.000 kann das Kadmium neben der 120fachen Kupfermenge erkannt werden.

Blei.

Wir haben bisher keine Tropfreaktion gefunden, welche den sicheren Nachweis von Blei neben größeren Wismutmengen gestattet.

Arsen, Antimon und Zinn.

Die von F. Feigl[11] beschriebenen Nachweise für diese Elemente sind als Tropfreaktionen auf der Tüpfelplatte nicht durchführbar, sie müssen demnach auf die von Feigl angegebene Weise auf Filtrierpapier ausgeführt werden.

Kationen der $(NH_4)_2S$-Gruppe.

Nickel.

(Nachweis mittels Dimethylglyoxim.)

Zum Nachweis wird die bekannte Reaktion von Tschugajew[12] als Tropfreaktion auf der Tüpfelplatte verwendet.

Auf eine Tüpfelplatte werden nacheinander je ein Tropfen der Probelösung, dann einer gesättigten Natriumtartratlösung, 2 Tropfen einer gesättigten Na_2CO_3-Lösung und 1 Tropfen alkoholischen Dimethylglyoxims gebracht. Der rote Niederschlag steigt infolge der geringen Oberflächenspannung des Alkohols an den Rand der Flüssigkeit.

In 2 normal salzsaurer Lösung beträgt die

Erfassungsgrenze = 0,33 (Tr)
Empfindlichkeit = 1 : 150.000

Der Zusatz des Tartrats ist nötig, um vorhandenes Eisen in Lösung zu halten.

Bei Anwesenheit der 1000fachen Eisenmenge sind 0,5 γ Nickel deutlich zu erkennen. (Verdünnung 1 : 100.000.)

---

[11] Ztschr. anal. Chem. 62, 380 (1923).

[12] Ztschr. anorg. Chem. 46, 144 (1905).

Größere Kobaltmengen verhindern bekanntlich die Ausfällung des Nickeldimethylglyoxims infolge Bildung von löslichen, Dimethylglyoxim enthaltenden Komplexsalzen.

Wird aber vor dem Zusatz des Na_2CO_3 ein Tropfen eines 3% H_2O_2 hinzugefügt, so wird das Kobalt in die dreiwertige Form übergeführt, in welcher es mit Karbonat einen hellgrünen Niederschlag bildet, neben dem das rote Nickelsalz gut zu erkennen ist.

Auf diese Weise ist Nickel in einer Verdünnung von 1 : 40.000 neben der 200fachen Menge Kobalt noch nachweisbar.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kobalt und Mangan ist der rote Nickelniederschlag neben dem ausgeschiedenen Braunstein nicht so gut zu erkennen. Es sind jedoch noch 2,5 γ Ni (Verdünnung 1 : 20.000) neben der je 80fachen Menge von Kobalt und Mangan gut nachzuweisen.

Kobalt.

(Nachweis mittels α-Nitroso-β-Naphthol.)

Der Nachweis auf der Tüpfelplatte bietet keinen Vorteil vor der von F. Feigl beschriebenen Tüpfelreaktion[13].

Eisen.

(Nachweis mittels Kaliumrhodanid.)

Auf der Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Lösung mit 1 Tropfen einer 1% KCNS-Lösung vermischt.

In 2 normal salzsaurer Lösung beträgt die

Erfassungsgrenze = 0,25 (Tr)
Empfindlichkeit = 1 : 200.000

Kobalt, Nickel, Chrom und Kupfersalze beeinträchtigen die Empfindlichkeit des Nachweises.

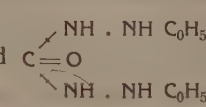
Es lassen sich aber noch 1,25 γ Eisen (Verdünnung 1 : 40.000) neben der 320fachen Menge Kobalt oder Chrom und 0·025 γ Eisen (Verdünnung 1 : 80.000) neben der 640fachen Menge Nickel oder Kupfer eindeutig nachweisen.

---

[13] F. Feigl u. R. Stern, Ztschr. anal. Chem. 60, 33 (1921).

Chrom.

(Nachweis mittels Diphenylkarbazid nach Ueberführung in Chromat.)

Chromate geben mit Diphenylkarbazid  nach Cazeneuve[14] eine Violettfärbung. Als Tropfreaktion erreicht man in 2 normal schwefelsaurer Lösung eine Empfindlichkeit von 1 : 1,000.000 (bezogen auf Cr), was einer Erfassungsgrenze von 0·05 γ entspricht.

Nitrate setzen im Gegensatz zu anderen Salzen, welche auf die Reaktion ohne Einfluß sind, die Empfindlichkeit in schwefelsaurer Lösung herab.

Zum Nachweis des Chroms neben allen anderen Kationen der dritten, vierten und fünften Gruppe wird das Chromisalz mittels Bromwasser in alkalischer Lösung zu Chromat oxydiert[15] und das überschüssige Brom durch Zusatz von Phenol als Tribromphenol gebunden.

Zu einem Tropfen der salzsauren Lösung wird auf der Tüpfelplatte 1 Tropfen gesättigten Bromwassers und sofort 2 bis 3 Tropfen 2 normalen K OH (die Lösung muß gegen Lakmus deutlich alkalisch reagieren) zugesetzt. Nach gründlicher Durchmischung werden ein Kriställchen Phenol, 1 Tropfen einer 1% alkoholischen Diphenylkarbazidlösung und hierauf 2 normale Schwefelsäure bis zum Verschwinden der durch alkalisches Diphenylkarbazid hervorgerufenen Rotfärbung tropfenweise hinzugefügt (2 bis 4 Tropfen).

Bei Anwesenheit von Chromat bleibt eine blauviolette Färbung bestehen.

Erfassungsgrenze = 0,25 (Tr)
Empfindlichkeit = 1 : 200.000

Kobalt und Mangansalze stören durch die bei der beschriebenen Arbeitsweise entstehenden Niederschläge von Co_2O_3, beziehungsweise MnO_2, ebenso Nickel und Kupfersalze durch ihre Eigenfarbe. In diesen Fällen muß beim Nachweis kleiner Mengen Chrom mit Kontrollversuch

---

[14] Cazeneuve, Ztschr. anal. Chem. 41, 569 (1902).

[15] Die Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung wurde deswegen gewählt, weil sie nach Versuchen von K. K. Järvinen, Ztschr. anal. Chem. 75 (1928), am schnellsten verläuft. Die Oxydation mit Na_2O_2 ist nach unseren Versuchen nicht verläßlich, weil Chromate bei Gegenwart von H_2O_2 angesäuert wieder eine bedeutende Reduktion zu Cr(III)-Salzen erleiden.

gearbeitet und das Absitzen des eventuell entstandenen Metalloxydes abgewartet werden.

Auf diese Weise ist 1 γ Chrom (Verdünnung 1 : 50.000) noch neben der 320fachen Menge Co, Ni, Cr und Mn nachweisbar.

Zink.

(Nachweis mittels $(NH_4)_2$ [Hg(CNS)$_4$] und Cu-Salzen.)

Der Nachweis beruht auf der bereits erwähnten Violettfärbung des Zinkquecksilberrhodanids[16] bei gleichzeitiger Bildung von Cu [Hg(CNS)$_4$].

Auf der Tüpfelplatte wird ein Tropfen der alkalischen Probelösung mit 1 Tropfen einer 0,1% Kupfersulfatlösung, hierauf bis zur sauren Reaktion mit einigen Tropfen 10% Essigsäure und 1 Tropfen des Reagens versetzt.

Zinksalze geben einen violetten Niederschlag.

Erfassungsgrenze = 5 (Tr)

Empfindlichkeit = 1 : 10.000

Aluminium.

(Nachweis mittels Alizarinsulfosäure.)

Aluminiumsalze geben nach Atack[17] mit Alizarinsulfosäure eine in essigsaurer Lösung beständige Rotfärbung.

Bei der Ausführung der Reaktion auf der Tüpfelplatte wird ein Tropfen der alkalischen Probelösung mit einem Tropfen einer $^1/_2$%igen Lösung von Alizarinsulfosäure und mit einigen Tropfen 10%iger Essigsäure versetzt, bis die rotviolette Färbung der alkalischen Alizarinlösung verschwindet. Eine bleibende Rotfärbung zeigt Aluminium an. In n/2-Na OH alkalischer Lösung beträgt die

Erfassungsgrenze = 1,25 (Tr)

Empfindlichkeit = 1 : 40.000

Chromisalze und Chromate stören nur durch Eigenfärbung.

Mangan.

(Nachweis mittels Benzidin.)

Unsere Versuche haben bestätigt, daß der von F. Feigl[18] beschriebene Nachweis am zweckmäßigsten auf Filtrierpapier durchgeführt wird,

---

[16] Montequi, C. B. 1923, I, 2453.

[17] Atack, J. Soc. Ch. Ind. 34, 936 (1915).

[18] Ztschr. anal. Chem. 60, 24 (1921).

was verständlich ist, da es sich hiebei um einen Antoxydationsprozeß handelt, welche infolge der größeren freien Oberfläche auf Filtrierpapier schneller verlaufen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde neuerlich festgestellt, daß bei der Durchführung von Nachweisen in Form von Tropfenreaktionen mikrochemische Erfassungsgrenzen erzielt werden können.

2. Die Durchführungsart von Reaktionen auf Tüpfelplatten besitzt vor der Durchführung auf Filtrierpapier häufig wesentliche Vorteile.

3. Es wurden neue Reaktionen auf Quecksilber und Kadmium beschrieben und der Nachweis von Silber, Nickel und Chrom verbessert.

Die vorstehend beschriebenen Versuche beweisen vor allem die Vereinfachung einzelner Reaktionen innerhalb des Schwefelwasserstoffganges.

Ueber die Auswertung derselben zu einem einfachen Tüpfelanalysengang soll später berichtet werden.

Schmelzpunktbestimmungen auf dem Mikroskoptische mit Hilfe eines Thermoelementes.

Von Anneliese Niethammer.

(Institut für Botanik, Warenkunde und Technische Mikroskopie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag I.)

Die Bestimmung der Temperatur mit Hilfe eines Thermoelementes ist eine Angelegenheit, die in der Praxis des Technikers häufig durchgeführt wird. Der Gedanke war sehr naheliegend, diese Art der Temperaturmessung auch für die Mikrochemie dienstbar zu machen[1].

In methodischer Hinsicht bergen derartige Temperaturbestimmungen zwei große Vorteile in sich. Sie sind erstens sehr genau und zweitens dann, wenn die Apparatur einmal geeicht ist, sehr rasch und einfach durchführbar.

Bevor unsere Apparatur beschrieben wird, soll noch darauf hingewiesen werden, daß kürzlich von G. Klein eine neue Methode der Mikroschmelzpunktbestimmung eingeführt wurde[2]. Die Heizung erfolgt bei diesem Apparat mittels einer Heizspirale, die in eine Blechkapsel eingebaut ist. Diese Spirale wird über einen Widerstand geheizt. Auf dem Heiztische, der direkt auf den Tisch des Mikroskopes gestellt wird, ist eine Hülse für das Thermometer eingebaut. Diese Apparatur wird von den optischen Werken Reichert in Wien hergestellt. Da aber der Bezug dieser Apparatur auf Schwierigkeiten stieß, entschlossen wir uns, selbst eine Vorrichtung zu konstruieren. Unsere Versuchsanordnung hat sich sehr bewährt und sie soll deshalb hier an dieser Stelle beschrieben werden. Vielleicht wird sie sich auch manchen Freund erwerben.

Die Apparatur besteht zunächst auch aus einem kleinen Heiztischchen (b). Dasselbe ist aus Mahagoniholz gefertigt, und zwar in Form eines großen und breiten Ringes, der aber etwas kleiner ist als der Tisch

---

[1] Bei der Anordnung der Versuche bin ich Herrn Prof. Dr. E. Melan aus Wien, sowie Herrn Dr. Mikulaschek und Fräulein cand. rer. nat. Lederer aus Prag für sehr viele Anregungen zu großem Danke verpflichtet.

[2] G. Klein, Praktikum der Histochemie. Wien und Berlin 1929. Springer.

des Mikroskops. Die in der Mitte befindliche Oeffnung des Ringes wird von einem kleinen Näpfchen (a) aus Quarzglas ausgefüllt. (Fig. 1.) Dieses Näpfchen dient dazu, die Substanz, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, aufzunehmen. Das Näpfchen mußte aus Glas ausgeführt werden, um für die Lichtstrahlen einen Weg frei zu lassen. Im Innern des Ringes

Fig 1.

befindet sich der Heizdraht, der gut in Asbest gebettet ist. Die ganze Apparatur ist zweckmäßig isoliert. Auf der Oberseite des Tisches befinden sich zwei Klemmen für die Stromzufuhr. Bei Vorschaltung geeigneter Widerstände kann das Heiztischchen ruhig an das Netz angeschlossen werden. Unser Tischchen war für eine Stärke von 14 Volt gebaut und konnte bis gegen 500° erhitzt werden, ohne zu leiden. Als Widerstand wählten wir zwei mattierte Glühbirnen, und zwar eine zu 100 und eine zu 40 Watt. Das Heiztischchen findet auf dem Tische des Mikroskops Aufstellung. Das zu untersuchende Gut kommt, wie bereits erwähnt wurde, in das Glasnäpfchen und der Vorgang des Schmelzens kann schön mikroskopisch verfolgt werden. (Fig. 2.)

Zur Bestimmung der jeweiligen Temperatur des zu schmelzenden Gutes wurde, wie bereits eingangs angedeutet wurde, ein Thermoelement (c) verwendet. Als Thermoelement verwendeten wir die Verbindung von Kupfer und Konstantan. Die beiden Drähte wurden ganz fein mit Silber hart zusammengelötet. Es wurden zwei Lötspitzen (c_1 c_2) von Kupfer und Konstantan verwendet. Dies war notwendig, um genau die Größe des Temperaturgefälles kennenzulernen. Die eine Spitze des Thermoelementes wurde in das zu schmelzende Gut getaucht, wogegen die andere in ein Mikrobecherchen mit schmelzendem Eis (d), dessen

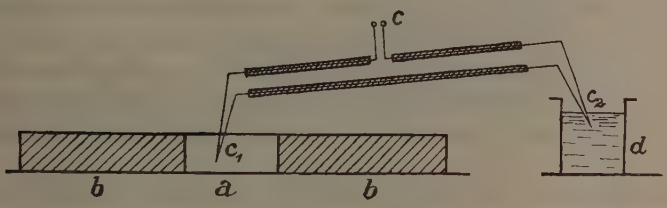


Fig. 2.

Temperatur bekanntlich 0° beträgt, eingeführt. Die Enden der beiden Drähte des Thermoelementes wurden dann an eine gut isolierte Klingelschnur angeschlossen und mit dem Pyrometer verbunden.

Die blanken Drähte des Thermoelementes wurden, abgesehen von den beiden Spitzen, in Glaskapillaren eingefügt, die auf einem gut vernickelten Stativ drehbar angebracht waren. Auf diese Weise war es möglich, die Spitzen jeweils in eine gewünschte Lage zu bringen. Das Becherchen mit dem schmelzenden Eise wurde desgleichen an demselben Stative beweglich angebracht.

Je nach dem Grade der Erwärmung bildet sich nun in dem Thermoelement ein Strom, dessen Stärke mir das Pyrometer zu bestimmen erlaubt. Ist mir bekannt, wieviel Graden Celsius ein Teilstrich des Ausschlages auf dem Pyrometer entspricht, so kenne ich auch die Temperatur des Gutes in dem Näpfchen.

Die Eichung des Pyrometers ist nicht schwierig, sie ist eine rein empirische Aufgabe. Wir führten die Eichung des Pyrometers mit Hilfe von siedendem Wasser durch. Je empfindlicher das Pyrometer ist, desto genauer ist das Ergebnis der Messung.

Bei der Durchführung einer Schmelzpunktbestimmung verfährt man, wie nachstehend beschrieben ist.

Man schaltet zunächst die Lampen ein, wobei es gut ist, zunächst nur die schwächere Birne einzuschalten, daß die Erwärmung langsam und allmählich vor sich geht. Gleichzeitig schließt man natürlich das Thermoelement an das Pyrometer an, das jeweils vor Gebrauch von der Arretierung zu befreien ist. Dann habe ich weiter nichts zu tun, als mikroskopisch den Vorgang des Schmelzens des Gutes zu verfolgen. Der Moment der Verflüssigung des Gutes ist sehr gut erkennbar. Wir legten als kritischen Punkt den Moment fest, in dem an der Stelle unmittelbar um die Spitze des Thermoelementes die ersten Tröpfchen sichtbar wurden. Dieser Augenblick kann bei einer ordentlichen mikroskopischen Beobachtung unmöglich übersehen werden.

Es können noch außerordentlich geringe Mengen an Substanz auf diese Weise für Schmelzpunktbestimmungen Verwertung finden. Es wird bei dieser Art von Bestimmungen unbedingt die Temperatur des geschmolzenen Gutes gemessen, da die Spitze direkt in die Substanz eingeführt wird.

Die Arbeit mit unserer Apparatur ist sehr sauber und nett, und vor allem kann, wenn die Eichung einmal durchgeführt ist, innerhalb weniger Minuten eine verläßliche Bestimmung ausgeführt werden.

Das Pyrometer wurde mir von dem elektrotechnischen Institut unserer Hochschule zur Verfügung gestellt. Meinem Kollegen von diesem Institute, Dr. Grünwald, bin ich zu großem Danke verpflichtet, da er mich in liebenswürdigster Weise mit der Handhabung desselben vertraut machte.

Azetaldehydbestimmungen mit Hilfe des Griebelschen Mikrobecherchens.

Von Anneliese Niethammer.

(Institut für Botanik und Warenkunde der Deutschen Technischen Hochschule in Prag.)

Griebel und Weiß[1] haben etwa vor einem Jahre in dieser Zeitschrift über Aldehydbestimmungen mittels des von Griebel in die Mikrochemie eingeführten Mikrobecherchens berichtet. Es handelt sich bei diesen Bestimmungen um eine einfache Mikrodestillation, wobei die verschiedenen Aldehyde an den charakteristischen Nadeln, die sie mit den Reagentien bilden, erkannt und identifiziert werden können.

Uns fesselten vor allem die Azetaldehydbestimmungen, die mit p-Nitrophenylhydrazin als Reagens ausgeführt wurden.

An anderer Stelle berichtete Griebel[2] über die erfolgreiche Bestimmung von Azetaldehyd in Samen und Früchten mittels seines Mikrobecherchens.

Azetaldehyd ist nach den neuesten Ergebnissen der pflanzenphysiologischen Forschung ein sehr wichtiges intermediäres Zwischenprodukt bei den verschiedensten Stoffwechselvorgängen.

Es erschien uns aussichtsreich und auch anregend, diese auf ganz verschiedenem Gebiete gewonnenen Erfahrungen unter einem einheitlichen Gesichtswinkel zu betrachten.

Nach den bis jetzt ausgeführten pflanzenphysiologischen Untersuchungen war es recht interessant, zu prüfen, ob keimfähige und nicht keimfähige Samen vielleicht durch ihren Azetaldehydgehalt unterschieden werden können.

Die von Griebel ausgeführten Versuche zeigten den Weg für die Methodik der Versuche.

Hier soll auf die physiologischen Grundlagen, die für die Anordnung der Versuche bestimmend waren, nicht näher eingegangen werden, hier ist vornehmlich der Ort, zu zeigen, wie die von Griebel eingeführte Mikrodestillation in dieser Richtung methodisch gut verwertbar ist.

Unsere Aufgabe ist es demnach, keimfähiges und nicht keimfähiges Samenmaterial genau bezüglich seines Azetaldehydgehaltes zu

---

[1] G. Griebel u. F. Weiß, diese Ztschr. 1927, pag. 146.

[2] G. Griebel, Ztschr. f. Unt. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1924, 47, 438.

prüfen. Theoretische Erwägungen zu diesen Fragen finden sich in einer anderen Arbeit niedergelegt[3].

Die Methodik war im wesentlichen von Griebel bereits ausgearbeitet, nur wurde das Becherchen noch etwas verkleinert. Es wurde in ein Becherchen stets nur Material von einem Korne gegeben, so war die Möglichkeit gegeben, die einzelnen Körner miteinander zu vergleichen. In jedes Becherchen wurden einige mit dem Skalpelle ausgeführte Schnitte des Kornes gegeben.

Allgemein konnten wir beobachten, daß Samen nach einer entsprechenden Vorquellung in Wasser viel mehr Azetaldehyd führen als lufttrockene. Zur Scheidung von altem und neuem Samenmaterial wurde von dieser Beobachtung Gebrauch gemacht, und um die Unterschiede markanter zu gestalten, nur gequollenes Material verwendet.

1. Versuchsreihe. Zea Mays.

Es wurde eine alte, nicht mehr keimfähige Sorte geprüft, der eine neue, vollwertig keimende aus dem Jahre 1928 gegenübergestellt wurde.

Die neue Sorte ergibt bereits trocken eine bescheidene Azetaldehydreaktion, die wir mit o/+ bezeichnen wollen. Läßt man die Körner durch 7 Stunden bei 32° C quellen, so erhält man eine sehr starke Reaktion, die +++ entspricht. In diesem Falle werden sehr feine Nadeln gebildet, die nach Griebel und Weiß für eine starke Reaktion charakteristisch sind. Man tut gut, bei diesen Bestimmungen sich immer durch entsprechende Modellversuche mit reinen Lösungen von dem Ausmaß und der Beschaffenheit der Reaktionen zu überzeugen. Läßt man nur bei einer Temperatur von 15° quellen, so ist selbst nach einer 24stündigen Quelldauer die Reaktion nicht so stark wie bei 32°. Die hier erzielte Reaktion würde dem Kennzeichen +/++ entsprechen.

Man kann, wie die mitgeteilten Versuche lehren, bei einer gesunden und keimfähigen Maissorte bereits nach kurzer Zeit, entsprechend temperierte Quellung vorausgesetzt, eine starke Azetaldehydreaktion erzielen.

In vollem Gegensatze dazu steht die alte Maissorte, bei derselben kann weder vorgequollen noch trocken eine Azetaldehydreaktion erzielt werden.

---

[3] A. Niethammer, Biochem. Ztschr. 1928, 197, 245.

Alte und neue Maiskörner können demnach mit Hilfe der Griebelschen Mikrodestillation für Azetaldehyd wohl voneinander geschieden werden.

2. Versuchsserie. Secale cereale.

Hier werden wieder keimfähige und bereits nicht mehr keimfähige Körner miteinander verglichen. Trocken ist hier bei dem keimfähigen Material eine kaum wahrnehmbare Reaktion zu erzielen. Nach einer 24stündigen Quelldauer in Wasser von zirka 20° kann bei dem keimfähigen Material eine starke Reaktion erzielt werden, die † entspricht. Die Anwendung höherer Quelltemperaturen hat sich hier nicht bewährt.

Das alte, nicht keimfähige Material gibt weder trocken noch vorgequollen eine faßbare Azetaldehydreaktion.

Die hier gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß auch bei Secale cereale mit Hilfe der Griebelschen Mikrodestillation zwischen keimfähigem und nicht keimfähigem Material unterschieden werden kann.

Die gleichen Ergebnisse konnten wir mit den Früchten von Triticum sativum und Hordeum vulgare erzielen.

Leguminosensamen geben gleichfalls in trockenem Zustande, Keimfähigkeit vorausgesetzt, eine Azetaldehydreaktion, die durch eine entsprechende Vorquellung noch verstärkt werden kann.

Die nicht keimfähigen Samenproben der Leguminosen geben in trockenem Zustande keine Reaktion. Gequollen kann in einzelnen Fällen, wo das Material wohl die Keimfähigkeit, aber nicht die Quellfähigkeit verloren hat, eine Azetaldehydreaktion beobachtet werden, die aber graduell schwächer ist als bei dem keimfähigen Material.

Unsere Erfahrungen zeigen, daß auch bei Leguminosensamen keimfähiges und nicht keimfähiges Material mit ziemlicher Sicherheit voneinander unterschieden werden kann durch eine Azetaldehydbestimmung mittels des Griebelschen Mikrobecherchens.

Die hier kurz mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß das von Griebel eingeführte Mikrodestillationsverfahren zur Azetaldehydbestimmung wohl dazu verwendet werden kann, keimfähiges und nicht keimfähiges Material voneinander zu scheiden. Wesentlich dabei ist, daß das Material eine entsprechend temperierte Quellung durchmacht.

An Hand großer Versuchsserien mit einzelnen Körnern konnten wir zeigen, daß sogar schlecht und gut keimendes Saatgut durch diese Reaktion voneinander unterschieden werden kann.

Nimmt man beispielsweise von einem schlecht keimenden Weizenstamm zirka 20 Körner und macht an Schnitten von jedem einzelnen Korn eine Azetaldehydbestimmung, so wird man sehen, daß bei einer Anzahl von Bestimmungen die Reaktion ausbleibt. Die Körner, die aus irgend einem Grunde ihre Keimfähigkeit verloren haben, geben genau so wie die alten Körner keine Azetaldehydreaktion mehr. Nimmt man nun als Gegenstück eine hochwertige Weizensorte, so wird man bei 20 Körnern in allen 20 oder doch wenigstens in 19 Fällen eine positive Reaktion erzielen.

Man sieht, daß die genaue kornweise Bestimmung des Azetaldehydes einen Vorteil in sich birgt und so tatsächlich schlechtes und gutes Material voneinander geschieden werden kann.

Der einzige Nachteil des hier beschriebenen Verfahrens ist der, daß eine entsprechend lange Quelldauer zum Eintritte der Reaktion nötig ist, so daß man also nicht sofort zu einem Endergebnis kommen kann. Anderseits ist aber die Durchführung des Versuches so bequem und so reinlich, daß die Mikrodestillation nach G r i e b e l vielleicht doch auf keimungsbiologischem Gebiete Freunde erwerben wird.

Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse.

3. Mitteilung[1].

Von Ardoino Martini.

(Universidad Nacional del Litoral.-Rosario de Santa Fé, Argentinien.)

A. Ueber komplexe Goldchloride und ihren Gebrauch in der Mikrochemie.

In einer Arbeit von H. L. Wells über „Some Complex Chlorides containing Gold“[2] finden sich die folgenden komplexen Goldchloride angegeben:

$(NH_4)_6 Ag_2 Au_3 Cl_{17}$;

$Cs_4 Ag_2 Au_2 Cl_{12}$, schwarzes Pulver;

$Cs_4 Zn\ Au_2 Cl_{12}$, gelbes Pulver;

$Cs_4 Hg\ Au_2 Cl_{12}$, orangegelbes-durchsichtiges Pulver;

$Cs_4 Cu\ Au_2 Cl_{12}$, hellbraunes Pulver, schwarze Kristalle;

$Cs_4 Au_2 \cdot Au_2 \cdot\cdot\cdot Cl_{12}$, schwarzes Pulver.

Von diesen Komplexen ist das Caesiumsilbergoldchlorid im mikrokristallinischen Zustande in Form schwarzer Kreuze von Emich gelegentlich einer schönen Reaktion zur Nachweisung des Caesiums erhalten worden (Formel: $Cs_2 Ag\ Au\ Cl_6$). Als Reagens gebraucht man eine mit Silberchlorid gesättigte und stark salzsaure Lösung von Goldchlorid, die man auch benutzt, um das Rb allein oder in Gegenwart anderer Alkalimetallkationen einschließlich des Cs nachzuweisen, indem man die Lösung vorher bis zur Trockne eindampft (Prismen von blutroter Farbe, denen die Formel: $Rb_6 Ag_2 Au_3 Cl_{17}$ zukommt). Angesichts des großen mikrochemischen Wertes der beiden Emichschen Reaktionen, die ich soeben erwähnt habe, machte ich mehrere Versuche, um die übrigen komplexen Goldchloride in mikrokristallinischen Formen zu erhalten, erzielte aber positive Resultate nur mit dem dritten und fünften aus der weiter oben angegebenen Liste.

Ich stellte zuerst eine $Au\ Cl_3$-Lösung im Verhältnis von 1 : 10 her, in der ich trockenes, gut gepulvertes $Zn\ Cl_2$ bis zur vollständigen Sättigung auflöste. Dann filtrierte ich und verwendete die klare Flüssigkeit als Reagens. Ich brachte einen Tropfen einer 1%igen Cl Cs-Lösung auf die Mitte eines Objektträgers, behandelte ihn zuerst mit einem kleinen

---

[1] Siehe Mikrochemie, VI, 1928, 1, 28, 63, 152.

[2] American Journal of Science (Fifth Serie), Art. XXIX.

Tropfen des Reagens und gab darauf konzentrierte HCl(1,19) in geringem Ueberschuß zu. Es bildete sich in kurzer Zeit ein kupferroter Niederschlag, der, unter dem Mikroskop beobachtet, Prismen von zuerst orangegelber und darauf blutroter Farbe erkennen ließ (Fig. 1). Die wahrscheinliche Formel, die ihm in Uebereinstimmung mit der Werner-schen Bezeichnungsweise entspricht, ist folgende: $(AuCl_6)\ Zn_4Cs$. Ich wiederholte dieselbe Reaktion mit 1%iger Rb Cl-Lösung mit negativem Resultat. Dasselbe negative Resultat ergaben NaCl und KCl-Lösungen gleicher Verdünnung. Mit einer Cl Cs-Lösung 1 : 1000 erhielt ich gleichfalls eine sehr deutliche Reaktion. Die Reaktion ist außerdem umkehrbar, und man kann sie in einer modifizierten Form, die ich nachher beschreiben werde, für die Erkennung des **Zn** auch in sehr verdünnten Lösungen benutzen. Zu diesem Zwecke behandelt man einen Tropfen einer auf einen Objektträger gebrachten 1%igen $Zn\,Cl_2$-Lösung zuerst mit einem kleinen Tropfen von Cl Cs (gesättigte Lösung), dann mit einem ebensolchen von $Au\,Cl_3$ (Lösung 1 : 10) und darauf mit HCl (D = 1,19) in geringem Ueberschuß. Kupferroter Niederschlag und Prismen von blutroter Farbe wie im vorigen Falle. Die Reaktion ist gleichfalls äußerst empfindlich mit Lösung von $Zn\,Cl_2$ im Verhältnis von 1 : 1000.

Das andere komplexe Goldcaesiumkupferchlorid erhält man auf folgende Weise: Man fügt einem Tropfen einer 1%igen Cl Cs-Lösung, der auf einen Objektträger gebracht wurde, einen Tropfen Goldkupferchlorid zu, das wie das vorige Reagens bereitet wurde, außer daß man das $Zn\,Cl_2$ durch $Cu\,Cl_2$ ersetzt und dann HCl (D = 1,19) in geringem Ueberschuß zugibt. Es entsteht rasch ein hellbrauner Niederschlag, der unter dem Mikroskop beobachtet, hellbraune Mikrokristalle erkennen läßt, die isomorph mit denen des Goldcaesiumzinkchlorids sind. Die wahrscheinliche Formel, die ihm in Uebereinstimmung mit der Werner schen Bezeichnungsweise zukommt, ist folgende: $(AuCl_6)\ Cu\,Cs_4$.

Die Empfindlichkeit und Umkehrbarkeit ist genau dieselbe wie im vorigen Falle.

B. Ueber einige innere brenzgallussaure Metallkomplexe und ihre Anwendung in der mikrochemischen Analyse.

In Verfolg meiner Untersuchungen auf dem Gebiet der inneren Komplexe mehrwertiger Phenole[3] habe ich die beiden folgenden mikrochemischen Reaktionen für die Erkennung der Ionen Mo und V gefunden.

---

[3] Siehe: Ueber einige brenzkatechinische Metallkomplexe usw., Mikrochemie 1928, Heft 16.

Molybdän. Zu einem Tropfen einer 1%igen Ammoniummolybdatlösung, den man auf einen Objektträger bringt, fügt man eine geringe Menge bisublimiertes Pyrogallol bis zur vollständigen Auflösung unter intensiver orangeroter Färbung der Flüssigkeit hinzu, sodann einen Tropfen Essigsäure und einen ebensolchen von Piperazin in konzentrierter Lösung. Man rührt das Ganze mit einem Glasstäbchen oder einer Goldfeder um, bis sich auf dem Glase einige orangegelbe Rillen bilden, die unter dem Mikroskop beobachtet, eine Menge trikliner Prismen erkennen lassen, deren Farbe von gelb bis orangerot variiert (Fig. 2). Wahrscheinliche Formel des Komplexes gemäß der Wernerschen Bezeichnungsweise:

$$\left[\begin{matrix} \text{VI} \\ \text{O Mo} \end{matrix} \begin{matrix} (\text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \rangle \; C_6 H_3 O_{1,2,3}) \; {}_3 \right] \; H_3 - CH_3 . CO . O - C_4 H_{10} N_2 . H_2O$$

Wiederholte man die Reaktion mit Ammoniummolybdatlösung 1 : 1000, so erhielt man deutlich positive Resultate.

Vanadium. Unter Befolgung derselben Arbeitsweise wie im vorigen Falle behandelt man einen Tropfen von 1%iger Vanadiumchloridlösung zuerst mit Pyrogallol, darauf mit Orthotoluidin und rührt schließlich die Flüssigkeit mit einem Glasstäbchen oder einer Goldfeder um. Es bilden sich sofort einige feine, schwarze Schuppen von teerartigem Aussehen. Bei der Prüfung mit dem Mikroskop beobachtet man zuerst einige schwarze Tropfen verschiedener Größe und viele myeline Formen derselben Farbe und bald darauf erscheint eine Menge schwarzer, gut ausgebildeter Kristalle, die zum triklinen System gehören. (Fig. 3.)

Die wahrscheinliche Formel dieses neuen Komplexes ist folgende:

$$\left[\begin{matrix} \text{V} \\ \text{OVd} \end{matrix} \begin{matrix} (\text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \rangle \; C_6 H_3 O_{1,2,3}) \; {}_2 \right] \; H_2 - C_6 H_4 (CH_3) NH_2 \; 1:2$$

Die Reaktion ist bei einer Vanadiumchloridlösung von 1 : 1000 und bei noch größerer Verdünnung empfindlich.

C. Ueber eine neue spezifische und äußerst empfindliche Reaktion der Silbersalze.

Wenn man einen Tropfen einer 1%igen Silbernitratlösung, den man auf einen Objektträger bringt, mit einem Tropfen Essigsäure und dann mit einem ebensolchen von Methylamin behandelt, welch letzteren man vermittels eines Glasstäbchens oder einer Goldfeder sehr nahe am Rande der Mischung der beiden ersten Flüssigkeiten zufließen läßt, so sieht man sofort die Bildung eines weißen Kristallniederschlages von

Silber- und Methylaminazetat, der unter dem Mikroskop sich in Form zahlreicher, farbloser, monokliner Prismen zeigt, welche rasch an Größe und Menge zunehmen (Fig. 4). Unter den gleichen Bedingungen geben die Lösungen von $PbCl_2$ und $HgCl_2$, und zwar die erstere einen klumpigen Niederschlag, von dem sich dann winzige, vereinzelte oder in Gruppen vereinigte Kristalle abscheiden, die zweite Lösung einen amorphen Niederschlag. Weder die eine, noch die andere Reaktion kann mit der des Silberions verwechselt werden. Die Empfindlichkeit geht bis 0,01 µg und noch weiter. In Lösungen von Silber- und Quecksilberion, von Silber- und Bleiion, von Silber-, Blei- und Quecksilberion geht die Reaktion noch mit aller Deutlichkeit vor sich, wenn die diesbezüglichen Proportionen der genannten Kationen die folgenden sind: Ag : Hg = 1 : 100; Ag : Pb = 1 : 100; Ag : Pb : Hg = 1 : 100 : 100.

Die Abbildungen befinden sich auf Tafel I.

Tafel I.

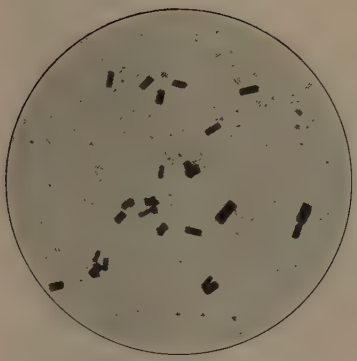


Abb. 1.

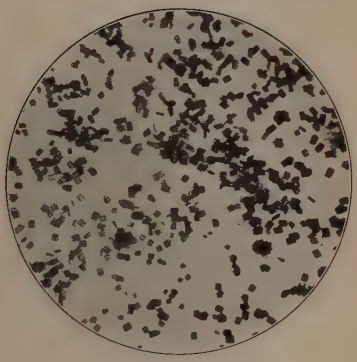


Abb. 2.

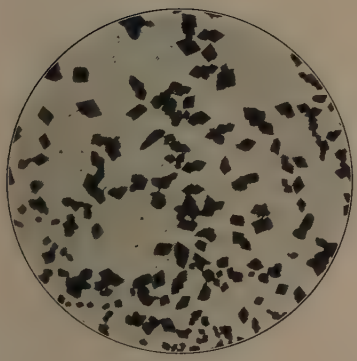


Abb. 3.

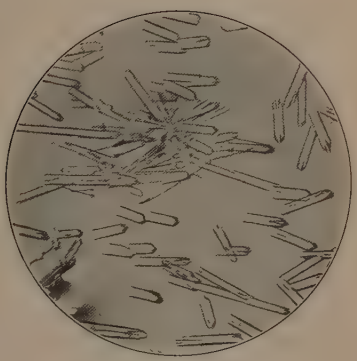


Abb. 4.

Ueber das Vorkommen von Nickel in den Knochen.

Von Ardoino Martini.

(Universidad Nacional del Litoral.-Rosario de Santa Fé, Argentinien.)

Als ich meine Untersuchungen über die Bildung von Mikrokristallen in Gelen vornahm, fand ich zu meiner Ueberraschung, daß die französische Gelatine-Handelsmarke Oro beim Blindversuch die Nickelreaktion mit Dimethylglyoxim (Schoorl) und Cs Cl + Natriumselenit (Martini) gab. Da nach den mannigfachen Analysen, die von verschiedenen Autoren gemacht wurden, das in Rede stehende Metall unter den Mineralsubstanzen, welche normaler Weise in der Gelatine enthalten sind, nicht vorkommt, und da ich anderseits die Vermutung, daß das tatsächliche Vorhandensein besagten Elements die Folge eines Fabrikationsfehlers wäre, nicht befriedigend und annehmbar fand, so kam mir der Gedanke, eine Analyse von Knochen vorzunehmen, die ja in der Leim- und Gelatineindustrie das Ausgangsmaterial bilden.

Zu diesem Zwecke pulverisierte ich einen Splitter des Oberschenkelknochens von einem Ochsen, bis ich ihn zu einem sehr feinen Pulver zerrieben hatte. Eine geringe Menge des Pulvers brachte ich auf einen Objektträger und behandelte es mit verdünnter Salzsäure. Dann strich ich mit einem Glasstäbchen die salzsaure Lösung auf dem Objektträger aus, dampfte über der Flamme eines Spiritusbrenners bis zur Trockne ein, ließ den Rest abkühlen und ließ schließlich darüber vermittels eines Glasstäbchens zwei oder drei Tropfen reines 4%iges Kollodium — Marke Merck — zufließen und strich sie in Form eines rechteckigen Scheibchens aus. Nach Verdampfung des ätherisch-alkoholischen Lösungsmittels, gab ich an zwei verschiedenen Stellen die beiden weiter oben erwähnten Reagentien zu. Es bildeten sich sofort an beiden Stellen die für jede Reaktion typischen, zahlreichen Mikrokristalle. Ich wiederholte die beiden Reaktionen direkt in der salzsauren Lösung des Knochenpulvers von verschiedener Herkunft und erzielte gleiche Resultate mit Ausnahme der Empfindlichkeit, denn es zeigten sich die Kristalle langsamer und in geringerer Menge. Ich beschaffte mir darauf von der hiesigen medizinischen Fakultät einen Oberschenkel und ein Schläfenbein eines Menschen und fand bei gleichem Vorgehen mit denselben Reagentien in beiden Knochen Nickel. Danach erscheint der Schluß zulässig, daß besagtes Element ein normaler Bestandteil der Mineralsalze in den Knochen ist.

Die Mikrokristalloskopie in den Gelen.

Von Ardoino Martini.

(Universidad Nacional del Litoral.-Rosario de Santa Fé, Argentinien.)

Bei einer Reihe von Versuchen über das Wachstum der Kristalle, die in dem 1. Band der „Molekularphysik" von O. Lehmann beschrieben wurden, verwendet man verschiedene kolloidale Substanzen, wie z. B. Gelatine, Gummi, Dextrin, lösliches Glas usw., um in bestimmten Ionenlösungen, deren Viskositätsgrad sofort zunimmt, die Bildung feiner und charakteristischer Kristallskelette zu erzielen. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man auch, wenn man den Löslichkeitsgrad der aufgelösten Substanzen vermittels der Zugabe von Alkohol, Benzol und anderen Lösungsmitteln vermindert. Die in beiden Fällen beobachteten Vorgänge erklärt Lehmann auf folgende Weise: „Wenn eine Substanz in einer Flüssigkeit aufgelöst ist und sich in Kristallen infolge Entziehung des Lösungsmittels abscheidet, so nehmen diese um so unregelmäßigere Formen an, je viskoser die Flüssigkeit ist." Die Experimente Lehmanns und diejenigen, welche andere Forscher (Frankenheim, v. Hauer, Wulff, Klocke, Knopp usw.) vor ihm vornahmen, muß man als Sonderfälle allgemeinerer Vorgänge betrachten, die in das Gebiet der Dispersoidologie gehören. Das erklärt den Grund, warum die klassischen Untersuchungen von Weimarns, auf die er den Grundsatz der Vektorialität der Materie begründete, auf verschiedenen Wegen zu ähnlichen Schlüssen gelangten. In der Tat behauptet von Weimarn, daß die Faktoren, die hauptsächlich dafür maßgebend sind, ob sich ein als feste Phase auftretender Stoff im kolloidalen oder mikrokristallinischen Zustande abscheidet, außer der Temperatur die Konzentration, Viskosität und Löslichkeit sind. Dasselbe geht auch aus einer kürzlichen Arbeit von A. March (Innsbruck) über „Die thermodynamische Theorie des kolloidalen Zustandes" hervor, wo er bei der Verallgemeinerung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen eines Systems bei gegebenem Dispersitätsgrade durch Berechnung findet, daß dieser jedesmal zunimmt, wenn ein Temperaturanstieg oder eine Konzentrationsverminderung eintritt, dagegen abnimmt, wenn ein Temperaturabstieg oder eine Konzentrationsvermehrung vor sich geht. March setzt als Schlußfolgerung seiner Arbeit auseinander: So groß ist der Einfluß der Konzentration, daß bei der Vereinigung zweier Ionenlösungen, was v. Weimarn gezeigt hat, sich ein um so disperserer Niederschlag bildet, je verdünnter die

Lösungen sind. Nun interessieren alle diese experimentellen Tatsachen ebenso wie die theoretischen Prinzipien, die aus ihnen abgeleitet werden, nicht nur in jenem Zustand disperser Phase, der zur Bildung eines Emulsoids oder Suspensoids führt, sondern auch bei der Bildung von Mikrokristallen; denn es ist immer möglich, bei Veränderung der Versuchstechnik, von einer zur anderen Form überzugehen, wie es seinerseits v. Weimarn vermittels einer ebenso interessanten wie beweiskräftigen Versuchsreihe gezeigt hat. Aber während die Dispersoidologie alle Grade der Dispersität umfaßt, haben sich die Forscher, die sich mit dieser Frage befassen, hauptsächlich mit den Problemen beschäftigt, welche die kolloidalen und nicht mehr die mikrokristallinischen Systeme angehen, die ihrerseits von erheblicher Wichtigkeit für die Mikrochemiker sind. Dasselbe geschieht in dem Werke „Die chemischen Reaktionen in Gallerten" von Liesegang, Wissensborn, aus dem ich geschöpft habe, ehe ich meine Untersuchungen im Gebiete der Kristallmikroskopie bei kolloidalen Medien unternommen habe.

*

Bei meinen ersten Versuchen gebrauchte ich 2%ige Lösungen von Gelatine und Agar-Agar, die ich durch Abkühlung, nach vorheriger Filtrierung in warmem Zustande, in großen Kristallisatoren aus Glas erstarren ließ. Ich zerschnitt dann die erstarrte Masse in kleine Würfel von ungefähr $^1/_2$ cm Kantenlänge, und diese Stücke, die ich getrennt in zwei Kölbchen mit weiter Oeffnung legte, dienten mir dazu, um die Reaktionen vorzunehmen, die ich, wie folgt, beschreibe:

Ich fing zuerst an, auf einem Objektträger ein Stückchen Gelatine zu schmelzen, indem ich es schnell und mehrmals über der Flamme eines Spiritusbrenners bewegte. Als es kaum geschmolzen war, gab ich vermittels eines Glasstäbchens einen Tropfen 1%ige Aluminiumsulfatlösung zu, mischte das Ganze gut und strich es in Form eines rechteckigen Scheibchens aus, das ich dann auf Zimmertemperatur (12°) abkühlen ließ. Darauf ließ ich auf die Mitte der erstarrten Gelatineschicht einen kleinen Tropfen Caesiumbisulfatlösung anfließen und beobachtete dann unter dem Mikroskop den Gang der Diffusionserscheinung. Zuerst trat eine leichte Trübung ein, und dann erschienen nach Verlauf von wenigen Minuten einige Kristalle von Caesiumalaun in Form von regelmäßigen Pentagondodekaedern, welche bald an Zahl und Größe zunahmen. Unter Benützung derselben Technik wiederholte ich darauf die Reaktion mit Agar-Agar und erhielt gleiche Resultate. Unter identischen Bedingungen machte ich auch Einschlüsse in Gelatine und Agar-Agar,

getrennt nach 1%igen Lösungen von KCl, $MgCl_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $FeCl_3$, $CrCl_3$,$ZnCl_2$, $CdCl_2$ und NaCl und behandelte jedes einzelne dieser Präparate mit den spezifischen mikrochemischen Reagentien jedes Ions. Dasselbe nahm ich mit 1%igen Lösungen der gewöhnlichen Anionen vor: Cl', NO_3', SO_4'', PO_4''' usw. Die Ergebnisse waren nicht gleichmäßig befriedigend. Im allgemeinen hatte ich positiven Erfolg bei allen mikrochemischen Reaktionen, in denen sich einfache, doppelte und komplexe Mineralsalze bilden. Nur muß ich bemerken, daß ich die Reaktion wiederholte, wenn sich bei Zugabe eines Tropfens des Reagens eine starke Trübung einstellte, auf Grund welcher man unter dem Mikroskop einen reichlichen, feinen und erdigen Niederschlag beobachten konnte. Und zwar verwendete ich dasselbe Reagens mehr oder weniger verdünnt (im Verhältnis von 1 : 5; 1 : 10 usw.) und erhielt dann bei fast allen Reaktionen der ersten Reihe gut ausgebildete Kristalle nicht, dagegen, bis auf einige Ausnahmen, bei denen der zweiten Reihe (Pyridin und Chinolinkomplexe der Kationen Co, Zn, Fe usw.).

Da die Bildung der Kristalle in erster Linie von den chemischen Reaktionen, welche die betreffenden Niederschläge ergeben, und diese ihrerseits von der Temperatur (die bei den verschiedenen Experimenten konstant gehalten wurde) und vom Verdünnungsgrade der verwendeten Ionenlösungen abhängt, natürlich außerdem noch von der Viskosität des Gels, durch das hindurch sich die Diffusionserscheinungen der Tropfen der mikrochemischen Reagentien vollziehen, so wiederholte ich die vorigen Reaktionen. Ich modifizierte jedoch die Konzentration der Gelatine und Agar-Agarlösungen, von denen ich die ersten im Verhältnis von 5% und 20% und die zweiten im Verhältnis von 4% bereitete und im übrigen dieselbe Technik einhielt. Ich erhielt in jedem Falle die Ergebnisse, die ich erwartete: Zunahme der Reaktions- und Kristallisationsgeschwindigkeit, zahlreiche und besser geformte Mikrokristalle, besonders wenn man die gewöhnlichen mikrochemischen Reagentien in verschiedenen Verdünnungen (Verhältnis 1 : 5; 1 : 10 usw.) gebraucht. Ich probierte dann in verschiedener Konzentration Lösungen von Tragantgummi und Stärkekleister von Arrow-root unter gleichen Versuchsbedingungen und erhielt analoge Resultate. Jedoch muß ich bemerken, daß bei der mikrochemischen Untersuchung einiger Kationen und Anionen, wie zum Beispiel: K, Ca, Mg, SO_4, Cl, PO_4 und einigen wenigen mehr, es nötig ist, einen Blindversuch mit den Gelen allein und den bezüglichen Reagentien auf jedes einzelne der aufgezählten Ionen vorzunehmen, denn es gehen gleichfalls die entsprechenden Reaktionen vor sich auf Grund der mineralischen, in den gebrauchten Kolloiden vorhan-

denen Bestandteile. Im Falle der Gelatine kann man die Störung durch anorganische Salze fast vollkommen eliminieren, wenn man die Kolloide bis zum iso-elektrischen Punkte nach den Angaben von Loeb in seinem Werke, „Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen“ (Seite 39 bis 40), behandelt. Mit dem aus der so gereinigten Substanz erhaltenen Gel ist der Blindversuch unnötig, und man gelangt zu überaus befriedigenden Resultaten.

*

Mit der Absicht, die Technik zu verbessern und zu vereinfachen und gleichzeitig die oben angegebenen Fehlerquellen zu vermeiden, kam mir der Gedanke, als Kolloid das reine Kollodium (zu 4% der Firma Merck) zu verwenden, welches den Vorteil hat, sich rasch durch spontane Verdunstung des ätherisch-alkoholischen Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur in Gel zu verwandeln. Aber ich mußte den „modus operandi“ abändern, weil bei der Mischung der Ionenlösungen mit dem Kollodium sich irreversible Ausflockungserscheinungen einstellten. Meine Untersuchungsmethode ist folgende: Zuerst streiche ich auf einem Objektträger vermittels eines Glasstäbchens einen Tropfen der Ionenlösung aus, bis er ein rechteckiges Plättchen bildet, dann dampfe ich schnell bis zur Trockne über der Flamme eines Spirituskochers ein. Nun lasse ich abkühlen und lasse darauf über den Rest zwei oder drei Tropfen Kollodium anfließen, die ich nun „ut supra“ ausstreiche. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bleibt eine dünne, durchsichtige Schicht, über die man hier und da Tropfen der verschiedenen Reagentien fallen läßt. Ich untersuchte zuerst einfache Ionenlösungen der verschiedenen Kationen und Anionen mit denselben bei anderen Gelen festgestellten Resultaten. Manchmal gehen die Reaktionen besser und schneller vor sich, wenn man zuerst einen Tropfen verdünnter Salzsäure zugibt, oder wenn man nur die gewöhnlichen mikrochemischen Reagentien nach vorheriger entsprechender Verdünnung (1 : 5; 1 : 10 usw.) gebraucht. Darauf stellte ich eine zusammengesetzte Ionenlösung her, die in variablen Proportionen die folgenden Kationen und Anionen enthielt: Na, K, NH_4, Rb, Cs, Ca, Ba, Sr, Mg, Ag, Hg, Pb, Cu, Zn, Cd, As, Sb, Bi, Cr, Fe, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Au, Cl, NO_3, SO_4,CrO_4, PO_4, AsO_3, $C_2H_3O_2$, CO_3 und C_2O_4. Darauf machte ich mit besagter Lösung verschiedene Kollodiumpräparate und versuchte dann in der Mischung die verschiedenen Ionen nachzuweisen, indem ich die betreffenden mikrochemischen Reagentien gebrauchte und dabei die bevorzugte, die sich infolge ihrer Empfindlichkeit und Spezifität besonders eignen. Wenn sich sofort ein reichlicher Niederschlag einstellte,

wiederholte ich an anderer Stelle die Reaktion mit dem mehr oder minder verdünnten (1 : 5; 1 : 10 usw.) Reagens, bis ich die Bildung gut geformter und nicht zu zahlreicher Kristalle erzielte. Bei den Reaktionen, bei denen verschiedene Reagentien einwirken, ist es empfehlenswert, in geringer Entfernung kleine Tropfen jedes einzelnen Reagens zuzugeben und sie dann vermittels einer Goldfeder oder eines kapillaren Glasstäbchens einander zu nähern, bis langsam und nicht plötzlich Berührung und Diffusion eintritt. Viele Reaktionen ergaben positive und äußerst genaue Resultate; so die: des Al (Bildung von Caesiumalaun); des K (Bildung des K_2PtCl_6 und des $K_2CuPb(NO_2)_6$); des Mg und des Mn (mit Natriumphosphat und CsCl); des Ni (mit Dimethylglyoxim und mit Natriumselenit und CsCl); des Cd (mit NaBr und Bruzinazetat), des Cl (mit $TlNO_3$); des Cr und CrO_4 (mit Benzidinchlorid); des PO_4 (mit $MgCl_2$ und Cs Cl); des Ca (mit H_2SO_4); des Pb (mit KNO_2) und Cu $(NO_3)_2$; des Hg (mit Co $(NO_3)_2$ und $NH_4 . SCN$); des Fe, Co, Cu und Zn (mit den Reagentien: $2NH_4(CNS) . Hg(CNS)_2$; Chinolin und $NH_4 . SCN$; Pyridin und $NH_4 . SCN$; Urotropinsulfat und $NH_4 . SCN$; des NO_3 (mit essigsaurer Nitronlösung. Der mikrochemische Nachweis der übrigen Ionen gab hingegen zweifelhafte Resultate. Ich stellte darauf Nitratlösungen her, die Ag, Hg und Pb enthielten, in denen ich aber die Menge des einen oder anderen Bestandteiles variierte und erzielte mit den entsprechenden Reagentien unter Befolgung derselben Technik in allen Fällen ausgezeichnete Resultate. Das gleiche geschah bei Lösungen, die wie die vorigen hergestellt waren und die As, Sb, Bi und Sn enthielten. Ich wollte darauf vermittels Einbettung in Kollodium die Funktion verschiedener organischer Gruppen (zum Beispiel Alkaloide usw.) erkennen und hatte im allgemeinen zufriedenstellende Ergebnisse. Auch der Nachweis der mineralischen Bestandteile einiger organischer Flüssigkeiten (Urin, Blut, Milch) ergab mir positive Resultate.

Aus der Menge der unternommenen Versuche kann man einige wichtige Schlußfolgerungen ableiten:

1. Die mikrochemischen Reaktionen in den Gelen übertreffen im allgemeinen an Empfindlichkeit und Reaktionsgeschwindigkeit die gewöhnlichen mikrochemischen Reaktionen.

2. Die charakteristischen Formen, welche den verschiedenen mikrochemischen Reagentien entsprechen, werden in Gegenwart von Gelen im allgemeinen in besser ausgebildeten und zahlreicheren Kristallen erhalten als in den gewöhnlichen flüssigen Medien.

3. Bei den mikrochemischen Reaktionen in den Gelen ist die Kristallisationsgeschwindigkeit gewöhnlich bedeutend größer als bei den gewöhnlichen mikrochemischen Reaktionen.

4. Die mikrochemischen Reaktionen in den Gelen beweisen die Möglichkeit, verschiedene Substanzen in Mischungen mit anderen Stoffen mikrochemisch nachzuweisen, ohne auf die vorhergehende Trennung in Gruppen gemäß den in der gewöhnlichen, qualitativen mikrochemischen Analyse geläufigen Methoden (Schoorl, Behrens usw.) zurückzugreifen.

5. Die Technik der Kristallmikroskopie in den Gelen kann man vorteilhaft beim Studium der topochemischen Reaktionen anwenden.

Sammelreferat:

Das Jod.*

Der qualitative Nachweis und die quantitative Bestimmung von Jod in organischem und organisiertem Material auf mikrochemischem Wege.

Von Th. von Fellenberg, Bern.

Einleitung: Das Vorkommen des Jods in der Natur.

Die Bestimmung kleinster Jodmengen hat seit einer Reihe von Jahren im Hinblick auf die Kropfforschung eine große Bedeutung erlangt. Zwar ist ein Zusammenhang zwischen Jodmangel und Auftreten des endemischen Kropfes bereits in den Fünfzigerjahren des vorigen Jahrhunderts von dem Franzosen Ad. Chatin[1] festgestellt worden. Seine Nachweismethode des Jods war überaus empfindlich und in seinen geübten Händen auch zur quantitativen Abschätzung der Jodmenge brauchbar. Da aber andere Forscher vielfach negative Resultate erhielten und man sich nicht denken konnte, daß solch winzige Jodmengen, wie sie Chatin fand, irgend eine physiologische Wirkung ausüben könnten, gerieten seine Arbeiten wieder in Vergessenheit, um erst wieder neue Bedeutung zu erlangen, nachdem Baumann[2] im Jahre 1895 Jod als einen integrierenden Bestandteil der Schilddrüse auffand. Es dauerte aber noch nahezu drei Jahrzehnte, bis neue umfassende Untersuchungen einsetzten, um das Jod in Nahrungsmitteln, Wässern, Erde, Luft zu bestimmen. Ungefähr zur gleichen Zeit publizierten Mc Clendon[3] in Amerika und v. Fellenberg[4], letzterer im Auftrage der schweizerischen Kropfkommission in Bern, ihre ersten Untersuchungen, die, mit verschiedenen Methoden erhalten, in der Größenordnung gut übereinstimmten. Bald wurde die Sache von vielen anderen Forschern in Angriff genommen und befindet sich gegenwärtig noch im vollen Fluß.

---

* Der anorganische Teil, bearbeitet von G. Lunde (Oslo), kann zufolge Verhinderung des Referenten erst im nächsten Heft veröffentlicht werden.

Die Redaktion.

[1] Chatin, Compt. rend. 1850, 1851, 1852, 1852, 1854, 1858, 1960.

[2] Baumann, Ztschr. f. Physiolog. Chem. 21, 319, 1895.

[3] Mc Clendon, The Journal of the American Medical Association, 1923.

[4] v. Fellenberg, Biochem. Ztschr. 139, 371, 1923; Mitt. a. d. Geb. der Lebensmitteluners. u. Hyg. 14, 161, 1923.

Das Element Jod hat im Sinne V. M. Goldschmidts[5] siderophile, chalkophile, lithophile und atmophile Eigenschaften, es hat sich bei der Phasenteilung des feuerflüssigen Erdballes in den metallischen Kern, die Sulfidschicht, die Silikathülle und die umgebende Dampfhülle auf alle vier Phasen verteilt. Mit dem Wasserdampf der ältesten Hydrosphäre kondensierte es sich und war somit schon im Urmeer vorhanden.

Der Kreislauf des Jods[6] ist in groben Zügen folgender:

Aus dem Urgestein wird bei der Verwitterung fortdauernd etwas Jod herausgelöst. Ein Teil davon wird durch Adsorption an das verwitternde Gestein gebunden und reichert dieses und die daraus entstehende Erde an Jod an. Ein Teil entweicht als elementares Jod in die Luft, der Rest gelangt in die Flüsse und ins Meer, insofern es nicht unterwegs von Süßwasserpflanzen aufgenommen und aus diesen wieder in den Körper von Tieren gelangt ist. Das Jod des Meeres entweicht teilweise in elementarer Form in die Luft und wird mit den Niederschlägen zugleich mit dem Jod, welches aus den Süßwässern frei wird, wieder dem Meer und dem Festland zugeführt. Teilweise wird es von Meerespflanzen aufgenommen, welche zahlreichen Meerestieren zur Nahrung dienen. Die Krusten, Schalen und Knochen der toten Meerestiere sinken auf den Meeresgrund, teilweise samt ihren organischen Resten, und bilden wieder Gesteine, welche auf diese Weise mit Jod angereichert werden und in späteren geologischen Epochen wieder in den Kreislauf eintreten.

Das Jod der Atmosphäre wird teilweise von den Pflanzen und Tieren direkt aufgenommen, größtenteils wird es mit Tau, Regen, Schnee niedergeschlagen und reichert die Erde an Jod an, wovon es teilweise in die Pflanzen gelangt, teilweise in das Grundwasser ausgewaschen wird und so wieder dem Meer zuströmt. Das Jod der Pflanzen wird von den Tieren und vom Menschen aufgenommen, deren Ausscheidungsprodukte und Leichname das Jod wieder der Erde zuführen.

Eine Uebereinstimmung zwischen niedrigem Jodgehalt der Umwelt, besonders der Erde und der Gewässer, und Auftreten des endemischen Kropfes einerseits, hohem Jodgehalt und Kropffreiheit oder Kropfarmut anderseits ist von v. Fellenberg[7] an ganz wenigen Beispielen in der Schweiz festgestellt worden. Sehr umfangreiche Untersuchungen mit

[5] Goldschmidt, Vid. Selsk. I, Oslo, 1924, Nr. 4.

[6] v. Fellenberg, Schweiz. med. Wochenschr. 55, Nr. 3, 1925.

[7] v. Fellenberg, Biochem. Ztschr. 152, 141, 1924; Mitt. a. d. Geb. der Lebensmittelunters. u. Hyg. 15, 258, 1924.

denselben Resultaten haben Mc Clendon[8] in den Vereinigten Staaten, Hercus, Benson und Carter[9] in Neuseeland durchgeführt. Zu anderen Resultaten sind andere Forscher gekommen. So hat Isenbruch[10] in Danzig hohen Jodgehalt festgestellt, obgleich dort Kropf vorkommt. Mc Carrison[11] und Mitarbeiter haben zahlreiche Böden vom Himalajagebiet untersucht und keinen Zusammenhang zwischen ihrem Jodgehalt und dem Kropfvorkommen der betreffenden Gegenden feststellen können. Sie führen den Kropf auf bakterielle Verunreinigungen des Trinkwassers zurück. Wir können also nicht einfach als einzige Ursache des Kropfes Jodmangel annehmen; jedoch wissen wir durch zahlreiche Untersuchungen von Bayard, Hunziker, Eggenberger und viele andere, daß, wie dies bereits Chatin vorausgesagt hatte, die Entstehung des Kropfes durch kleine Jodgaben, wie sie im jodierten Salz enthalten sind (5 mg KJ im Kilogramm Salz) verhütet werden kann.

A. Jodnachweismethoden.

1. Makroskopische Methoden.

Vor allem muß die organische Substanz zerstört werden. In der Regel geschieht dies durch Verbrennen unter Alkalizusatz. Zum Nachweis kann man die Jodstärkereaktion verwenden. Chatin[12] benützte sie in verschiedener Ausführung nebeneinander, indem er das Jod aus dem Jodid entweder durch konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure, Nitrat + Schwefelsäure, Eisenchlorid, eventuell auch durch Chlor frei machte. Er bemerkt, daß die Reaktion mit Chlor unzuverlässig sei und bei den geringsten Mengen versage. Heute wird das Jod wohl meist durch salpetrige Säure, das heißt durch Nitrose oder durch eine Mischung von Nitrit und Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Diese Reaktion wird, wie wir sehen werden, auch ausgiebig zur quantitativen Bestimmung verwendet.

---

[8] Mc Clendon, Journ. American. med. Assoc. 80, 600, 1923; Physiol. Rew. 7, Nr. 2, 1927.

[9] Hercus, Benson, Carter, The Journ. of Hyg. 24, 321, 1925; Hercus u. Roberts, The Journ. of Hyg. 26, 49, 1927.

[10] Isenbruch, Naturforsch.-Ges. Danzig, 1927.

[11] Mc Carrison, Newcomb, Viswanath, Norris, The Indian Journ. of med. research. 15, 287, 1927.

[12] Chatin, Journ. de Pharm. et de Chim. 17, 318, 1850.

Der Nachweis mit Palladiumchlorür — Bildung von unlöslichem, schwarzem Palladiumjodür — wurde auch schon durch Chatin[13] empfohlen.

Zum Jodnachweis eignet sich auch die längst bekannte Eigenschaft des Jods, sich in manchen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und anderen mehr, mit rotvioletter Farbe zu lösen. Wir werden im quantitativen Teil darauf zurückkommen.

Denigès[14] benützt die Jodoformreaktion zum Nachweis von Jod, indem er die sehr verdünnte Alkalijodidlösung mit Natronlauge, Azeton und Hypochlorit versetzt und die entstehende Trübung beobachtet. Da er die Reaktion auch zum mikroskopischen Nachweis benützt, leitet sie uns zum nächsten Abschnitt über.

2. Mikroskopische Methoden.

Denigès kristallisiert den Jodoformniederschlag (siehe oben) zwischen Objektträger und Deckglas aus einem Tropfen Wasser um und beobachtet das Auftreten hexagonaler Kristalle nach dem Abkühlen.

Eine äußerst empfindliche Nachweismethode auf mikroskopischem Wege hat Tunmann[15] empfohlen, die allerdings nur für sehr jodreiches Pflanzenmaterial, für Meeresalgen, anwendbar ist. Ein Laminariaschnitt wird auf dem Objektträger mit einem Tropfen Wasser versetzt und etwas Weizenstärkekörner eingetragen. Man bedeckt mit einem Deckglas und läßt vom Rand konzentrierte Salpetersäure einwirken, wodurch Jod frei gemacht wird und die Stärkekörnchen blau färbt.

Molisch[16] gibt eine ähnliche Vorschrift wie Tunmann. Im übrigen wird bezüglich des mikrochemischen Nachweises des Jods auf die später folgenden Ausführungen von M. Steiner verwiesen.

B. Jodbestimmungsmethoden.

Die Aufgabe, Jod in organischem Material genau zu bestimmen, bietet außerordentliche Schwierigkeiten. Besonders groß werden diese, wo es sich nicht um verhältnismäßig größere Jodmengen handelt, wie etwa in Schilddrüsen, Meeresalgen und gewissen Meerestieren, sondern um Mengen, wie sie in jedem beliebigen pflanzlichen und tierischen Material vorkommen.

---

[13] Chatin, Compt. rend. 82, 128, 1876.
[14] Denigès, Journ. de Pharm. et de Chim. 28, 499, 1893.
[15] Tunmann, Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913.
[16] Molisch, Mikrochemie der Pflanzen, Jena 1923.

Die Schwierigkeiten sind doppelter Natur. Erstens muß vermieden werden, daß durch die angewandten Reagentien, wie Wasser, Alkohol, kaustische oder kohlensaure Alkalien, eventuell Säuren, Jod in die Analysensubstanz gelangt. Zweitens muß die Zerstörung der gesamten organischen Substanz so durchgeführt werden, daß dabei kein Jod verlorengeht.

Im Prinzip wird die Zerstörung der organischen Substanz auf dreierlei Weise durchgeführt. Es gibt Methoden der offenen Verbrennung, der Verbrennung in einer geschlossenen Apparatur und der nassen Verbrennung. Auch Uebergangsmethoden kommen vor, wo beispielsweise das erste Erhitzen, das Schwelen in offenen Schalen geschieht, und die endgültige Verbrennung im Rohr.

1. Methoden der offenen Verbrennung.

Chatin[18] verascht pflanzliche und tierische Materialien unter Zusatz von jodfreier Pottasche, kocht die Asche mit Wasser aus, dampft die Lösung ein und glüht den Rückstand vorsichtig. Nun wird der Rückstand mit 90%igem Alkohol verrieben, wobei er teigig werden soll. Man gießt die Lösung in eine Platinschale und zieht den Rückstand noch mehrmals in gleicher Weise aus und verdampft den Auszug nach dem Verdünnen mit Wasser auf dem Wasserbad. Der Rückstand wird nun etwas stärker erhitzt, um die letzten Spuren organischer Substanz, die noch vorhanden sind oder durch den Alkohol hineingelangt sind, zu zerstören. Der Rücksland muß farblos und kaum wahrnehmbar sein. Ist er beträchtlich, so wird er nochmals mit Alkohol ausgezogen.

Man setzt nun 1 oder 2 Tropfen Wasser zu, verteilt die Lösung auf mehrere Schälchen und nimmt die unter A angeführten Jodstärkereaktionen vor. Die Stärke der Reaktion wird durch Vergleich mit Jodidlösungen bekannten Gehaltes geschätzt.

Die Reaktionen mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasser sind sehr empfindlich. Wie der Referent sich überzeugte, läßt sich 0,1 γ auf diese Weise noch nachweisen. Die Färbungen verschwinden aber sehr rasch. Mit Nitrit, gelöst in 3n-H_2SO_4, ausgeführt, sind sie beständig. Man kann so noch mit 0,02 γ Jod auf einer Porzellanunterlage noch eben sichtbare Blaufärbung erzielen.

[18] Chatin, Journ. de Pharm. et de Chim. 17, 318, 1850; Compt. rend. 82, 128, 1876.

Chatin verwendet zum Veraschen Kaliumkarbonat aus mehrfach umkristallisiertem Bikarbonat oder mehrfach umkristallisiertem Weinstein. Wasser und Alkohol werden durch Destillation über etwas Pottasche jodfrei erhalten.

Rabourdin[19] verascht ähnlich wie Chatin. Er versetzt die auf 10 ccm gebrachte Jodidlösung mit 2 Tropfen Salpetersäure und 15 bis 20 Tropfen Schwefelsäure und schüttelt sie mit 1 g Chloroform aus. Die violette Lösung wird mit der aus reinen Jodlösungen erhaltenen verglichen.

Baumann[20] verschmilzt Schilddrüsenmaterial mit Natron und Salpeter. Da seine Methode keine eigentliche Mikromethode ist, treten wir nicht näher darauf ein.

Bourcet[21] verascht in ähnlicher Weise wie Chatin. Er zieht die Asche mit heißem Wasser aus, konzentriert den Auszug, säuert ihn vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an und macht ihn wieder schwach alkalisch. Dann wird mit 95%igem Alkohol gefällt, filtriert und das Filtrat nach dem Konzentrieren noch mehrmals in gleicher Weise gefällt, um das Kaliumsulfat möglichst zu entfernen. Der letzte Rückstand wird durch die Flamme gezogen, in wenig Wasser gelöst und das mit salpetriger Säure in Freiheit gesetzte Jod mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und kolorimetrisch bestimmt.

R. Bernier und G. Péron[22] oxydieren das Jod in alkalischer oder karbonatalkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu Jodsäure, eine Reaktion, die 1858 von Péan de Saint-Gilles aufgefunden worden ist. Der Ueberschuß des Permanganats wird durch Kochen mit etwas Alkohol zerstört und die Jodsäure nach der Filtration in essigsaurer Lösung mit Kaliumjodid in Reaktion gebracht, wobei durch jedes Molekül Jodsäure 6 Moleküle Jod in Freiheit gesetzt werden nach der Gleichung: $HJO_3 + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O$.

Essigsäure wird zum Ansäuern verwendet, weil dabei Bromide nicht stören. Salzsäure soll in Gegenwart von Bromiden unrichtige Werte geben.

In einer späteren Publikation besprechen die beiden Autoren die Jodbestimmung in organischen Materialien. Allerdings geben sie in ihrer

---

[19] Rabourdin, Compt. rend. 31, 784; A. 76, 375, 1850.

[20] Baumann, Ztschr. f. physiol. Chem. 21, 319, 1895.

[21] Bourcet, Compt. rend. 128, 1120, 1899.

[22] Bernier und Péron, Journ. de Pharm. et de Chim. 7. Reihe, 4, 151, 1911.

prächtig stimmenden Tabelle nur Analysen von Blut, Harn und anderen Körperflüssigkeiten, denen sie beträchtliche Mengen Jod zugefügt haben. Es ist also nicht ohneweiters ersichtlich, ob die Methode auf organische Materialien ohne künstlichen Jodzusatz anwendbar ist.

10 oder 20 ccm Harn werden mit 0,5 g Kaliumhydroxyd eingedampft und vorsichtig kalziniert. Man filtriert und wäscht sorgfältig mit einer 10%igen Natriumchlorid- oder -sulfatlösung aus, damit keine Kohle kolloidal durch das Filter geht. Man setzt Permanganat im Ueberschuß zu und kocht einige Minuten. Die Lösung soll violett bleiben. Man fügt 5 ccm Alkohol zu, wodurch das Permanganat augenblicklich reduziert wird, kühlt ab, füllt auf 110 ccm auf und filtriert. 100 ccm des Filtrats werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 1 g Ammonchlorid und 10 ccm Essigsäure 5 bis 10 Minuten lang gekocht, um die vorhandene salpetrige Säure zu zerstören. Nach dem Abkühlen werden 10 ccm Essigsäure und 5 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit n/10- oder n/100-$Na_2S_2O_3$ titriert. Die Zerstörung der salpetrigen Säure ist unumgänglich notwendig, da sie aus Jodid und Jodat Jod frei macht.

Diese Titration wird jetzt meist mit anderen Säuren ausgeführt, da Essigsäure etwas träg reagiert. Sie wird häufig die „Titration nach Winkler" genannt, da Winkler[23] genaue Vorschriften für ihre Anwendung bei jodhaltigen Mineralwässern gab.

Blum und Grützner[24] verbrennen die organische Substanz mit Soda und Bariumsuperoxyd. Für diese Oxydationsmethode gilt dasselbe wie für die Baumannsche. Sie eignet sich nicht zur Erkennung kleinster Jodmengen, weshalb wir sie hier nicht näher zu besprechen haben.

E. C. Kendall[25] verwendet bei der Titration nach Winkler Phosphorsäure. Er stellte fest, daß die Phosphorsäure des Handels oft aus KJ Jod in Freiheit setzt. Er reduziert daher die darin vorkommenden oxydierenden Stoffe durch längeres Kochen der mit 4 Teilen Wasser verdünnten Säure mit Aluminiumschnitzeln.

Um den Siedeverzug beim Wegkochen des Broms zu vermeiden, wird ein Stückchen harte Kohle zugesetzt und diese nach dem Kochen mit einem Silberschäufelchen wieder entfernt.

---

[23] Winkler, Ztschr. f. angew. Chem. 28, 477, 494, 1915; 29, 207, 342, 1916; Pharm. Zentralhalle 64, 511, 1923.

[24] Blum und Brützner, Ztschr. f. physiolog. Chem. 85, 429, 1913.

[25] Kendall, The Journ. of Biol. Chem. 43, 149, 1920.

Um vor der Bromoxydation eventuell störende oxydierende Stoffe, wie salpetrige Säure, zu entfernen, wird die saure Lösung mit etwas Bisulfit gekocht. Ein Jodverlust ist dabei nicht zu befürchten.

Bei zu hoher Wasserstoffionenkonzentration reagiert Bromwasserstoffsäure mit Jodsäure, wodurch zu niedrige Resultate erhalten werden. Ein Ueberschuß von 5 ccm 20%iger Phosphorsäure auf 200 ccm Flüssigkeit erzeugt die richtige Azidität für die Reduktion mit Bisulfit und die Oxydation mit Brom.

Das Kaliumjodid ist in fester Form zuzusetzen, da Lösungen nach einiger Zeit freies Jod enthalten. Die Kochdauer zur Entfernung der schwefligen Säure beträgt 10 Minuten, zum Wegkochen des Broms 5 Minuten. Zu langes Kochen gibt zu niedrige Resultate. Vorsichtshalber wird in die noch heiße Lösung Salizylsäure gegeben, um letzte Bromspuren, die gelegentlich noch anwesend sein könnten, zu zerstören.

Zur Jodbestimmung in Schilddrüsen werden 0,5 g trockenes Material in einem Nickeltiegel, der in einem größeren Eisentiegel mit einer Sandschicht dazwischen ruht, mit einigen Tropfen 30%iger Natronlauge befeuchtet, mit 5 bis 10 g NaOH in kleinen Stücken überschichtet und so stark erhitzt, daß der Boden des unteren Tiegels glüht. Die Masse schäumt am Anfang, wird aber nach 5 bis 10 Minuten ruhig. Man fügt nun Kaliumnitrat in Mengen von 5 bis 10 mg zu, bis dabei keine Gasblasen mehr entstehen. Die Verbrennung der organischen Substanz ist nun vollständig, die Schmelze wird in den Tiegeldeckel gegossen und nach dem Abkühlen in einem großen Becherglas in 125 bis 150 ccm Wasser gelöst, dann in einem Erlenmeyer-Kolben unter Zusatz von 5 ccm 20%iger Bisulfitlösung und 2 Tropfen Methylorange mit 85%iger Phosphorsäure unter Umschwenken vorsichtig neutralisiert, bis die Farbe nach rötlich umschlägt. Nun fügt man 5 ccm 20%ige Phosphorsäure und ein Stückchen Kohle zu und fährt fort wie angegeben.

E. C. Kendall und F. S. Richardson[26] geben für die Jodbestimmung in Blut und tierischen Geweben folgende Vorschrift:

100 ccm Blut oder 100 g Muskelfleisch, Leber, Haut, Haare, Knochen werden in einem 500 ccm fassenden Nickeltiegel mit 10 ccm 30%iger Natronlauge übergossen und der Tiegel erhitzt. Nachdem alles Wasser entwichen ist, was ungefähr 40 Minuten dauert, wird der Tiegel im Innern eines unten und oben offenen Metallzylinders, auf einer Metallscheibe mit dazwischengeschobener Asbestplatte ruhend, derart erhitzt, daß die Rauchentwicklung in 12 Minuten aufhört. Der Tiegelinhalt bildet

[26] Kendall und Richardson, The Journ. of Biol. Chem. 43, 161, 1920.

meist eine dicke, teerige Masse, welche anfänglich an den Wandungen aufsteigt. Erst später wird der Deckel aufgesetzt. Wenn kein Geruch mehr wahrzunehmen ist, läßt man den Tiegel abkühlen, fügt Wasser hinzu und löst die Masse unter Erwärmen auf. Man filtriert durch eine Nutsche und bringt die Kohle samt dem Filter in den Tiegel zurück und kocht sie mit 30 ccm Wasser, welchem 1 bis 2 ccm 50%ige Schwefelsäure zugesetzt sind. Man filtriert wieder und vereinigt die beiden Filtrate. Zu der in einem Becherglas befindlichen Lösung werden 80 g zweifach umkristallisiertes, auf Jodfreiheit geprüftes Bariumhydroxyd zugefügt. Die Lösung wird durch dieselbe Nutsche filtriert, welche noch die Kohle enthält. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure vom Barium befreit, durch eine Kaolinschicht filtriert und auf 15 bis 20 ccm eingedampft und in einen Nickeltiegel von 100 ccm Inhalt gebracht. Man dampft in einer heißen Kammer zur Trockne ein und verschmilzt mit 4 bis 5 g Natriumhydroxyd und mit einigen Milligramm Salpeter, wie in der vorhergehenden Arbeit angegeben.

Die Kontrollanalysen der Autoren stimmen vorzüglich bei Verwendung von 100 g Blut.

Th. v. Fellenberg[27] hat sich weitgehend an Chatin angeschlossen. Die jodfreie Pottasche wird durch sechsmaliges Ausziehen einer gesättigten Lösung von reinem Kaliumkarbonat mit dem halben Volumen Alkohol im Scheidetrichter hergestellt. Von Kaliumhydroxyd wird ein möglichst jodfreies Produkt ausgesucht und eventuell noch aus Wasser umkristallisiert. Die Verbrennung geschieht in Eisenschalen, die vor Gebrauch mit Vaselinöl bestrichen und ausgeglüht werden, oder in Nickelschalen. Auf 10 g Trockensubstanz werden bei pflanzlichem Material in der Regel 2,5 ccm gesättigte Pottaschelösung verwendet, bei tierischem Material mehr, so bei Blut und Harn 1 ccm auf 10 g Flüssigkeit. Die Materialien werden mit der Pottasche gekocht, bis sie ganz davon durchdrungen sind. Bei tierischen Geweben eignet sich eine Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, bei Fetten ist dies unerläßlich. Milch kann kalt verseift werden durch tagelanges Stehenlassen mit Alkohol und Lauge.

Das mit Alkali behandelte Material wird in der Verbrennungsschale vorsichtig getrocknet und allmählich stärker erhitzt, bis es verkohlt, möglichst ohne ins Glimmen zu geraten. Man befeuchtet nun mit Wasser und erhitzt weiter, bis keine Dämpfe mehr entweichen und der Schalen-

[27] v. Fellenberg, Biochem. Ztschr. 139, 371, 1923; 152, 116, 1924; 160, 210, 1925; 184, 85, 1927; 188, 339, 1927; Mitt. a. d. Geb. der Lebensmittelunt. und Hyg. 14, 161, 1923; 15, 233, 1924; 16, 100, 1925; 18, 108, 1927; 18, 225, 1927.

inhalt geruchlos geworden ist. Nun wird die Kohle dreimal mit wenig Wasser ausgezogen, so daß noch etwas Kaliumkarbonat im Rückstand bleibt und dieser sorgfältig fertig verbrannt. Der Auszug wird in die Schale gegossen und darin vorsichtig eingedampft und mäßig erhitzt. Der Boden der Schale soll kaum ins Glühen geraten. Man löst nun den Rückstand in etwas Wasser, dampft bis zum Kristallbrei ein und extrahiert etwa viermal mit Alkohol von 95%. Falls die Masse zu dick ist, um gut verrieben werden zu können, so setzt man etwas verdünnteren, zirka 85%igen Alkohol zu oder auch etwas Pottaschelösung.

Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden mit demselben Volumen Wasser versetzt und unter Zusatz einiger Tropfen Pottaschelösung und eines Tropfens Phenolphtalein auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird sehr sorgfältig erhitzt, so daß die Phenolphtaleinfärbung verschwindet und der Boden der Schale höchstens stellenweise in ein ganz schwaches Glühen gerät. Man extrahiert nochmals in Alkohol, dampft diesmal ohne Pottaschezusatz ein und erhitzt nochmals vorsichtig nahezu zum Glühen. Dabei soll der äußerst geringe Rückstand eben sintern, nicht aber deutlich glühen. Organische Substanz darf nicht mehr vorhanden sein, sonst müßte nochmals unter Zusatz von etwas Pottasche geglüht werden.

Die endgültige Bestimmung kann kolorimetrisch oder titrimetrisch vorgenommen werden. Bei Mengen von über 2 γ wird nach der kolorimetrischen Messung die Titration ausgeführt, damit man eine doppelte Kontrolle hat.

Der kaum sichtbare Salzrückstand in der Schale wird in 0,3 ccm Wasser gelöst, wobei man darauf achtet, daß der ganze Boden der Schale benetzt wird. Dann stellt man die Schale schräg, so daß die Flüssigkeit zusammenfließt, und gießt sie nach ungefähr einer Minute in ein oben schräg abgeschliffenes Röhrchen aus weißem Glas von 5 mm innerem Durchmesser und 80 mm Höhe. Man hält sich 20 bis 30 solche Röhrchen von genau demselben Durchmesser vorrätig. Ein Teil der Flüssigkeit bleibt in der Platinschale zurück. Wie viel das ist, hängt von der Größe der Schale ab und muß ein- für allemal bestimmt werden. Das Resultat der kolorimetrischen Bestimmung wird entsprechend korrigiert.

Man gibt nun in das Röhrchen 0,02 ccm Chloroform mit Hilfe einer 0,1 ccm fassenden, in tausendstel Kubikzentimeter eingeteilten Mikromeßpipette und fügt einen Tropfen Nitrit-Schwefelsäure hinzu. Dies Reagens wird täglich frisch bereitet durch Lösen eines Körnchens Kaliumnitrit (zirka 0,05 g) in 10 ccm 3/n-H_2SO_4. Man schüttelt nun das Röhrchen ungefähr

80mal kräftig um, indem man es mit der einen Hand am oberen Teil festhält und mit der anderen Hand kräftig gegen den unteren Teil schlägt, so daß das Röhrchen stets wieder in seine ursprüngliche Lage zurückfedert.

Man zentrifugiert und führt die kolorimetrische Bestimmung durch Vergleichung mit Typlösungen aus, die mit Wasser auf dasselbe Volumen gebracht und mit derselben Menge Chloroform und Nitrit-Schwefelsäure versetzt worden sind. Bei etwas größeren Jodmengen, etwa von 2 bis 3 γ an, wird die Chloroformmenge etwas vermehrt.

Man verwendet zwei Typlösungen, von welchen die eine 13,07, die andere 1,307 mg KJ, entsprechend 10 und 1 mg Jod in 100 ccm enthält. 0,01 ccm der ersteren Lösung enthält 1 γ Jod. Die Abmessung geschieht mit einer gleichen Pipette, wie für das Chloroform verwendet worden ist.

Ein geübtes Auge kann 0,1 γ Jod noch deutlich wahrnehmen beim Vergleich mit einem blinden Versuch ohne Jod. Als Beleuchtung ist ein helles Fenster mit mattierter Scheibe am günstigsten. Direktes Sonnenlicht ist zu vermeiden.

Die Titration geschieht nach Winkler.

Man setzt zu der Jodlösung im Röhrchen etwas frisch bereitetes Chlorwasser oder 3 Tropfen Bromwasser und schüttelt durch und spült den Inhalt des Röhrchens mit etwa 5 ccm Wasser in ein 50 ccm fassendes Erlenmeyer-Kölbchen. War die kolorimetrische Bestimmung nicht vorgenommen worden, so spült man den Rückstand in ein Kölbchen und setzt einen Tropfen 3/n-H_2SO_4 zu. Man setzt einige Körnchen Bimsstein zu und überzeugt sich, falls man Chlorwasser verwendet hat, daß wirklich ein Ueberschuß davon da ist, indem man einen Tropfen Methylorange zusetzt. Die beim Einfallen des Tropfens auftretende Rotfärbung muß sofort verschwinden. Bei Bromwasser zeigt die deutliche Braunfärbung den Ueberschuß an. Man kocht nun die Lösung über freier Flamme bis auf etwa 1,5 ccm ein, kühlt ab, setzt ein kleines Kriställchen Kaliumjodid und einen Tropfen Stärkelösung (lösliche Stärke) zu und titriert mit Hilfe einer Mikropipette mit n/250-$Na_2S_2O_3$. Der Titer der Thiosulfatlösung wird jedesmal neu bestimmt, indem man die Titration mit einer bekannten, annähernd entsprechenden Jodmenge ausführt.

Die Methode ist von verschiedenen Seiten leicht modifiziert oder für spezielle Fälle genauer präzisiert worden, so vom Verfasser selbst, von Sturm[28], Leitsch[29], Kieferle und Mitarbeiter[30].

---

[28] Veil und Sturm, Dtsch. Arch. f. klin. Med. 147, 166, 1925.

[29] Leitsch, Ber. Internat. Kropfkonferenz in Bern 1927, S. 263.

[30] Kieferle, Kettner, Zeiler, Hanusch, Milchwirtschaftl. Fortschr. 4, 1, 1927.

Sturm[30a] stellt fest, daß überschüssiges Chlor beim Eindampfen auf ein Drittel der Flüssigkeitsmenge stets quantitativ entfernt wird, falls nicht noch Spuren organischer Substanz da sind. Sollte dies der Fall sein, so bleibt etwas Chlor zurück und die Resultate fallen zu hoch aus. Er verwendet 0,5 ccm 1%iger, täglich frisch bereiteter Stärkelösung (lösliche Stärke Kahlbaum) auf 5 bis 6 ccm Volumen. Sturm findet, daß der Titer der Thiosulfatlösung bei Jodmengen über 3 γ konstant ist, bei kleineren Mengen aber steigt. Wenn also der mit größeren Mengen bestimmte Titer für kleinere Mengen verwendet wird, so erhält man zu hohe Werte: für 1 γ macht der Fehler 20% aus. Sturm stellt daher eine Kurve auf, nach welcher der Titer bei den niedrigeren Werten zu korrigieren ist und verwendet genügend Ausgangsmaterial, um nicht weniger als 1 γ Jod zur Bestimmung zu erhalten.

C. E. Hercus, W. N. Benson und C. L. Carter[31] bestimmen das Jod in Böden durch schwaches Glühen mit Natronlauge, Auslaugen, Extraktion des in Freiheit gesetzten Jods mit Schwefelkohlenstoff und Titration nach Fresenius.

50 g Erde werden gepulvert, in einem Nickeltiegel mit 8%iger Natronlauge durchfeuchtet, sorgfältig getrocknet, verrieben und nun 10 bis 15 Minuten lang im bedeckten Tiegel unter gelegentlichem Umrühren auf dunkle Rotglut erhitzt. Die Erde muß dann verkohlt sein, die Ammoniakentwicklung hat aufgehört. Der Tiegelinhalt wird nun auf einer Nutsche mit heißem Wasser ausgewaschen, bis etwa 70 ccm Flüssigkeit erhalten sind. Das Filtrat ist meist von strohgelber Farbe. Man säuert es mit verdünnter Schwefelsäure an und filtriert. Das kalte Filtrat wird in einem Scheidetrichter mit 2 ccm Schwefelkohlenstoff und 10 Tropfen Nitrose (1 : 1) versetzt und zwei Minuten lang geschüttelt. Da nur ungefähr 7 Achtel des Jods in den Schwefelkohlenstoff gehen, wird zum Schluß eine entsprechende Korrektur angebracht. Man läßt absitzen, dekantiert die wässerige Flüssigkeit sorgfältig, wäscht die Schwefelkohlenstofflösung mehrmals mit destilliertem Wasser, bringt sie in ein kleines Stöpselglas, setzt 1 ccm gesättigte Natriumazetatlösung hinzu, um die freien Mineralsäuren abzustumpfen, und titriert unter Umschütteln mit n/1270-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Zwei Teile in 10^7 Teilen Boden (= 20 γ in 100 g) lassen sich auf diese Weise noch nachweisen.

[30a] Sturm, Deutsches Arch. f. klin. Med. 161, 227, 1928.

[31] Hercus, Benson und Carter, The Journ. of Hyg. 24, 321, 1925.

E. Mc Carrison, C. Newcomb, B. Viswanath und R. V. Norris[32] modifizierten die eben genannte Methode in einigen Punkten.

C. Newcomb erhitzt den mit Alkali gemischten Boden nur auf 400°, laugt mit heißem Wasser aus, bis das Waschwasser farblos wird, wozu 200 bis 300 ccm erforderlich sind. Die Lösung ist in der Regel braun gefärbt. Wenn sie sehr stark gefärbt ist, entfärbt er sie mit Tierkohle. Das Filtrat wird auf zirka 30 ccm eingedampft, mit 5fach normaler Schwefelsäure angesäuert, vom Niederschlag abfiltriert und nachgewaschen, bis 70 ccm Flüssigkeit erhalten werden. Die Farbe der Lösung ist gelb bis gelbbraun. Man setzt etwas arsenige Säure zu, zirka 1 ccm n/10, und läßt eine halbe Stunde stehen. Nun wird mit Schwefelkohlenstoff und Nitrose versetzt und wie oben verfahren.

In jedem einzelnen Fall wird ein Versuch unter Jodzusatz durchgeführt und der Wert danach korrigiert. Es werden meist 70 bis 75% des zugesetzten Jods gefunden.

B. Viswanath stellte fest, daß bei 610 bis 715° alles Jod verlorengeht. Er erhitzt eine halbe Stunde auf 400°, laugt aus, dampft die Lösung ein und erhitzt sie nochmals 10 Minuten lang auf 400°. Der Rückstand wird mit 30 ccm Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und filtriert. Das Filtrat soll farblos sein, sonst ist nicht alles Jod in ionisierter Form vorhanden. Im übrigen wird verfahren wie oben.

Ueber das Vorgehen von Norris siehe im nächsten Abschnitt.

Jochmann[33] untersuchte die Fehlerquellen der v. Fellenbergschen Methode und fand, daß eine richtig durchgeführte Veraschung bei Blut, Organen, Harn absolut ohne jede Verluste einhergehe. Die Eisenschale darf aber nicht ins Glühen kommen. Beim Ueberglühen des Salzrückstandes in der Platinschale treten jedoch leicht Verluste auf. Bei höheren Jodgehalten von etwa 10 γ aufwärts verzichtet er daher auf das Ueberglühen und wendet statt dessen die Permanganatoxydation nach Bernier und Péron[34] an. Der Salzrückstand wird in Wasser gelöst, mit 1 Tropfen konzentrierter KOH und 3 bis 5 Tropfen 5%iger Permanganatlösung 2 bis 3 Minuten lang gekocht, der Ueberschuß des Permanganats mit 2 Tropfen Aethylalkohol reduziert und wieder

[32] Mc Carrison, Newcomb, Viswanath und Norris, The Indian Journ. of Med. Research 15, 207, 1927.

[33] Jochmann, Biochem. Ztschr. 194, 454, 1928.

[34] Bernier und Péron, Journ. de Pharm. et de Chim., 7. Reihe, 4, 151, 1911.

2 bis 3 Minuten gekocht. Man filtriert, setzt zum Filtrat zur Vernichtung von Nitritspuren 5 ccm Essigsäure und 2 ccm 12%ige Ammonchloridlösung und kocht 10 Minuten. Nach dem Abkühlen wird 1 ccm 3/n-Schwefelsäure, Kaliumjodid und Stärke zugefügt und titriert.

Bei geringeren Jodmengen setzt Jochmann zu dem mit Alkohol ausgezogenen und wieder eingedampften Salzrückstand 10 Tropfen 5%ige Natriumnitratlösung. Die Salzmischung schmilzt dadurch niedriger und die organische Substanz verbrennt vollständig ohne Jodverlust. Die Schmelze wird nun in Wasser gelöst und nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Oxydation mit Chlorwasser in der bekannten Weise titriert.

Schwer verständlich ist, daß Jochmann bei der ersten Methode, wo kein Salpeter zugesetzt worden ist, die Zerstörung von Nitritspuren durch Essigsäure und Ammonchlorid für nötig hält, bei der zweiten Methode hingegen, wo er doch Nitrat zusetzt, welches teilweise zu Nitrit reduziert wird, auf diese Operation verzichtet.

Ueber eine weitere Modifikation der Titration durch Reith siehe unten.

Mc Clendon[34a], der sonst stets im Rohr verbrennt, gibt für das Verbrennen von Zerealien folgende Vorschrift. Das Material wird mit Kalziumlaktat, dann mit Natriumkarbonat verknetet, getrocknet und grob gemahlen. Man erhitzt nun vorsichtig bis zur Verkohlung und verbrennt bei einer 450° nicht übersteigenden Temperatur im Muffelofen, wozu 12 bis 15 Stunden erforderlich sind.

2. Methoden der Verbrennung in geschlossener Apparatur.

J. F. Mc Clendon[35] beschritt verschiedene Wege, um Jod in organischen Stoffen zu bestimmen. So versuchte er, die organischen Stoffe vor der Verbrennung durch Vergärung mit Hefe auf ein kleineres Gewicht zu reduzieren. Materialien mit relativ hohem Jodgehalt verbrannte er in einer Kalorimeterbombe. Für Wasserrückstände, die an und für sich nicht brennen, konstruierte er eine schwere Stahlbombe, die von außen geheizt wurde. Zerealien wurden in einer Stahlretorte trocken destilliert, indem die Gase durch Alkalilösung geleitet wurden. Die Schwierigkeit, die Rückstände zu verbrennen, war aber beinahe so groß wie die Verbrennung der ganzen Probe.

[34a] Mc Clendon und Remington, The Journ. of American Chem. Soc. 51, 394, 1929.

[35] Mc Clendon, Journ. of Biolog. Chem. 60, 289, 1924; Journ. of the American Chem. soc. 50, 1093, 1928.

Die Methode, die Mc Clendon[35] schließlich einzig empfiehlt, ist die der Verbrennung in einem einseitig offenen Quarzrohr im Sauerstoffstrom. Oele werden in die Röhre verspritzt, pulverförmige Nahrungsmittel wie Milchpulver eingeblasen.

Der Apparat besteht aus einem 60 cm langen, 9 cm weiten Quarzrohr, welches einen rechtwinklig umgebogenen, 30 cm langen und 2,5 cm weiten Schenkel hat, welcher in ein Pyrex-Absorptionsgefäß, gefüllt mit 500 ccm Wasser und 0,1 ccm Natriumhydroxyd, eintaucht. Das Absorptionsgefäß wird mit Eiswasser gekühlt. Der Hals des Gefäßes wird mit Asbest dem Quarzrohr angedichtet. Ein Seitenstutzen führt vom Absorptionsgefäß zu einem Cottrell-Präzipitator. Er besteht aus drei 90 cm langen und 2,5 cm weiten Bleiglasröhren, welche durch seitliche Ansätze parallel miteinander verbunden sind. Die Enden sind durch Gummistopfen verschlossen, durch welche Nickelchromdrähte laufen, die zu einem Pol einer Induktionsspule führen. Der andere Pol der Spule ist mit Hilfe eines Kupferdrahtes mit Zinnfolien verbunden, welche die Röhren umgeben. Die Spule ist durch eine 6-Volt-Batterie aufgeladen und bildet ein sehr hohes Potential in einer Richtung. Hinter dem Cottrell-Präzipitator sind zwei Waschflaschen mit sehr verdünnter Lauge eingeschaltet, welche an eine Rotationsluftpumpe angeschlossen sind.

Die Pumpe wird möglichst kräftig in Funktion gesetzt und der Sauerstoff möglichst rasch durch ein Zinnrohr eingeführt.

Das zu verbrennende Material wird auf einem 5 cm breiten und 76 cm langen Eisenblech mit der Geschwindigkeit in das heiße Quarzrohr eingeführt, daß es vollständig im Sauerstoff verbrennt, ohne Ruß- oder Teerbildung. Entsteht Ruß, so muß der Apparat gewaschen und der Ruß nochmals verbrannt werden. Der Cottrell-Präzipitator dient dazu, feine Aschenpartikelchen niederzuschlagen, welche durch die Waschflaschen nicht zurückgehalten werden könnten.

Ist die Veraschung beendigt, so wird die Asche in eine Kugelmühle gebracht. Die ganze Apparatur wird gewaschen und zusammen mit der Vorlage auf 2 bis 5 ccm eingedampft. Die Asche wird in der Kugelmühle mit Wasser ausgezogen oder, wenn sie viel wasserlösliche Salze enthält, mit absolutem Alkohol. Der bis auf 2 ccm eingedampfte Auszug wird besonders oder zusammen mit der Natronlauge verarbeitet.

Die Lösung wird nun mit Phosphorsäure neutralisiert, der man ein Fünftel ihres Volumens an 0,1-n H_2SO_4 zugesetzt hat, wobei Methylorange- oder Bromphenolblaupapier als Indikator verwendet wird. Man erhitzt zum

Kochen, um Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd auszutreiben, und kühlt ab. Nun wird das Volumen auf 10 ccm gebracht und die Lösung in einen 12 ccm fassenden Scheidetrichter übergeführt. 1 ccm gereinigter Tetrachlorkohlenstoff und 1 bis 2 mg Natriumnitrit werden hinzugefügt und der Scheidetrichter 100mal geschüttelt. Dabei gehen 85/95 des Jods in den Tetrachlorkohlenstoff, so daß das Resultat mit 1,118 multipliziert werden muß. Der trübe Tetrachlorkohlenstoff wird in ein 1-ccm-Stöpselfläschchen abgelassen, zentrifugiert und die Färbung in einem nach dem Muster des Dubosq-Apparates konstruierten Mikrokolorimeter nach Bausch und Lomb mit 0,1 mg Jod, gelöst in derselben Menge Lösungsmittel, verglichen. Bei hohen Jodgehalten wird die Extraktion mit CCl_4 mehrmals wiederholt. Die Resultate werden addiert, wobei nur das Resultat der letzten Extraktion mit dem Faktor 1,118 zu multiplizieren ist.

Der zu verwendende Tetrachlorkohlenstoff wird gereinigt, indem man ihn während einiger Tage bei Sonnenlicht mit Chlor- oder Bromwasser behandelt, mit Natronlauge und Wasser wäscht, mit Gips trocknet und destilliert, wobei der Vorlauf und der Nachlauf beseitigt werden.

In einer weiteren Publikation[35a] gibt Mc Clendon das Vorgehen bei Milchpulver und bei Gemüse an. 5 bis 10 kg Gemüse werden zu einem Brei vermahlen und nach weitgehendem Trocknen in Stücke geformt, welche in ein Stahlrohr gebracht und von hier aus allmählig in das erhitzte Quarzrohr eingeschoben werden.

R. V. Norris[36] stellt fest, daß eisenreiche Erden nach Hercus und Mitarbeitern zu niedrige Resultate geben. Mit Quarzsand erhielt er richtige Werte; wurden aber Eisensalze zugefügt, so traten Jodverluste ein. Er arbeitet daher in einem Verbrennungsrohr unter Vorlage von 15 ccm 15%iger Natronlauge. Das Erhitzen geschieht in einem Nickelschiffchen im Quarzrohr in einem elektrischen Röhrenofen bei 900°, ohne daß zur Erde selbst Alkali hinzugefügt wird. Die Vorlage wird gekühlt. Nach einer Stunde ist der Rückstand beinahe frei von Jod. Die Vorlage und die Spülwässer der Röhre verarbeitet er wie seine Mitarbeiter.

Newcomb, Viswanath und Norris haben dieselben Erden nach den drei Verfahren untersucht und recht befriedigende Uebereinstimmung gefunden.

[35a] Mc Clendon und Remington, The Journ. of American Chem. Soc. 51, 394, 1929.

[36] Mc Carrison, Newcomb, Viswanath und Norris, The Indian Journ. of Med. Research, 15, 226, 1927.

J. Schwaibold[37] verbrennt die mit reinster KOH schwach alkalisch gemachte und in einem Porzellan- oder Nickelschiffchen getrocknete Substanz in einem Rohr im Sauerstoffstrom. An das Rohr sind zwei Waschflaschen mit 20 beziehungsweise 10 Tropfen gesättigter Pottaschelösung und der nötigen Menge Wasser angeschlossen. Hinter dem Schiffchen befindet sich ein Platinkontakt. Zu Beginn der Verbrennung wird die Röhre mit Sauerstoff gefüllt, der Kontakt wird auf Rotglut erhitzt und die dem Kontakt zugekehrte Seite des Schiffchens erhitzt, wobei sich die Substanz in manchen Fällen entzündet. Die Verbrennung wird so geleitet, daß nicht Dämpfe oder Rauch am Ende der Röhre sichtbar werden. Es können mehrere Gramm Trockensubstanz verbrannt werden. Zum Schluß wird das Schiffchen mit Wasser ausgekocht, die Röhre gewaschen und die Flüssigkeit mit den Vorlagen zugleich zum größten Teil eingedampft und filtriert. Der Rückstand ist meist jodfrei. Sind größere Jodmengen vorhanden, so wird ein aliquoter Teil der Flüssigkeit nach Winkler titriert. Bei geringeren Jodmengen wird die Lösung eingedampft, der Rückstand nach v. Fellenberg mit Alkohol ausgezogen und nach dem Abdestillieren des Alkohols ebenfalls nach Winkler titriert.

Sollten bei der Verbrennung weiße Dämpfe in die Vorlage gelangen, so muß vor der Extraktion der Rückstand in einer Platinschale über kleiner Flamme erhitzt werden, um ihn weiß zu erhalten.

J. F. Reith[38] schließt sich in seiner Methode an Mc Clendon an, nachdem er mit der v. Fellenbergschen Methode der offenen Verbrennung unbefriedigende Resultate erhalten hat. Er wendet aber nicht die komplizierte Apparatur und die großen Materialmengen Mellendons an, sondern arbeitet mit Mengen von einigen Gramm Trockensubstanz.

Sein Rohr aus Pyrexglas hat eine weite Abteilung von 40 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser, eine enge Abteilung von 40 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser und einen rechtwinklig umgebogenen Schenkel von demselben Durchmesser und von 30 cm Länge, welcher in eine Waschflasche mit sulfithalliger verdünnter Kalilauge (2 ccm KOH 1 : 1 und 50 mg Natriumbisulfit in 80 ccm Wasser) eintaucht. Die Waschflasche wird bei sehr schnellen Verbrennungen etwas mit Wasser gekühlt. Nach der Waschflasche streichen die Gase durch ein Röhrchen mit Watte und ein Gasfilter und gelangen dann in einen 10-Kugel-Apparat, welcher 2 ccm

[37] Schwaibold, Chem.-Ztg. 53, 22, 1929.
[38] Reith, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 48, 254, 1929.

KOH-Lösung, 50 mg Bisulfit und 45 ccm Wasser enthält. Dieser Apparat ist an eine Luftpumpe angeschlossen.

Das Gasfilter besteht aus zwei Stücken Glasrohr, welche einander umschließen und zwischen welche zwei Scheiben Filtrierpapier geklemmt sind. Das Ganze wird mit einem breiten Gummiring befestigt.

Der engere Teil des Pyrexrohres wird auf Rotglut erhitzt. Die ihm benachbarte Hälfte der weiten Abteilung wird ebenfalls ziemlich stark erhitzt, damit sich dort kein Rauch niederschlägt. Der andere Teil wird nur schwach erwärmt, damit sich dort kein Wasserdampf aus dem feuchten Material niederschlagen kann. Wenn man mit der Verbrennung beginnt, werden die Flammen unter diesem Teil der Röhre gelöscht. Das 20 cm lange Nickelschiff, welches die Substanz enthält, wird jetzt eingeschoben und die Luftpumpe möglichst kräftig in Funktion gesetzt. Wie bei Mc Clendon ist also das Rohr an einer Seite offen und das Schiffchen wird nach und nach eingeschoben.

Für die Zuleitung des Sauerstoffes eignet sich der Stiel einer langen Gouda-Tonpfeife, in welche ungefähr 7 cm vom Ende des Stieles eine seitliche Oeffnung eingesägt ist. Man richtet den Sauerstoff aus dieser Oeffnung auf die Substanz, während aus der anderen Oeffnung ein Ueberschuß an Sauerstoff in das Rohr gelangt und die Bildung von Teer verhütet. Die Substanz wird mit einer kleinen Alkoholflamme entzündet und soll nur an einer Stelle brennen.

Ist die Verbrennung beendigt, so schiebt man das Schiffchen in den kühleren Teil des Rohres zurück, nimmt den Wattepfropfen und das Papierfilter aus den Apparaten und verbrennt auch diese auf dem Schiffchen. Die Vorlagen samt den Waschwässern der Apparatur werden in einer Platinschale zur Trockne verdampft, die Asche in einem Mörser mit verdünnter Kaliumkarbonatlösung gemischt und das filtrierte Extrakt ebenfalls in die Schale gegeben.

Die getrocknete Salzmasse wird schwach geglüht, um die letzten Reste organischer Substanz zu zerstören, und nach v. Fellenberg mit Alkohol extrahiert. Man verdünnt mit Wasser, setzt 10 Tropfen Kaliumkarbonatlösung zu, dampft zur Trockne ein, glüht schwach und extrahiert nochmals mit Alkohol ohne Pottaschezusatz.

Sowohl für die kolorimetrische, wie für die titrimetrische Bestimmung nimmt Reith eine Zerstörung vorhandenen Nitrits mit Natriumazid vor.

Eine genaue Vorschrift für die Titration gibt Reith[39] in einer weiteren Publikation. Er klärte zwei Fehlerquellen der Jodtitration nach

[39] Reith, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 48, 386, 1929.

Winkler auf. Bei Benützung von Chlorwasser als Oxydans schaden schon ziemlich kleine Brommengen, indem dann etwas Bromsäure entstehen kann, welche bei der Titration Jodsäure beziehungweise Jod vortäuscht. Deshalb zieht Reith Bromwasser vor. Erst wenn neben Jodion die 400fache Menge Bromion zugegen ist, treten Fehler auf, und zwar Jodverlust nach der Gleichung:

$$2\,HJO_3 + 10\,HBr = 5\,Br_2 + J_2 + 6\,H_2O.$$

Nun hat aber Bromwasser einen Nachteil bei Gegenwart von Nitrit. Es oxydiert die salpetrige Säure nur teilweise zu Salpetersäure. Das unverbrauchte Brom wird sehr schnell ausgekocht, viel schneller als die salpetrige Säure, und diese hat nun Gelegenheit, die zuerst gebildete Jodsäure wieder zu reduzieren. Chlorwasser würde in dieser Beziehung besser wirken, da es die salpetrige Säure kräftiger reduziert und weniger rasch ausgekocht wird.

Reith fand nun im Natriumazid ein Reagens, welches die salpetrige Säure rasch und gründlich zerstört nach der Gleichung:

$$HNO_2 + HN_3 = N_2O + N_2 + H_2O.$$

Seine Arbeitsweise ist folgende:

Die zu titrierende Lösung (höchstens 1 ccm) wird in einem Erlenmeyer-Kölbchen von 25 ccm mit einem Ueberschuß an 5%iger Natriumazidlösung versetzt (auf 1 mg HNO_2 verbraucht man 1,7 mg NaN_3) und mit 2/n-Schwefelsäure (Tüpfeln auf Methylorangepapier mit einem Platindraht) angesäuert. Beim Vorhandensein von Nitriten sieht man eine lebhafte Gasentwicklung. Wenn der stechende Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure nicht mehr wahrnehmbar ist, wird noch mehr Natriumazid zugefügt und aufs neue auf die saure Reaktion geprüft. Man versetzt noch mit 2 Tropfen 0,5/n-H_2SO_4 im Ueberschuß und mit 3 Tropfen Bromwasser, ergänzt das Volumen auf 2 ccm, fügt etwas Bimssteinpulver in das Kölbchen und stellt dieses schräg in ein stark erhitztes Sandbad. Wenn ein deutlicher Wasserdampfstrom entweicht, wird noch 45 Sekunden erhitzt und abgekühlt. Man setzt nun 0,1 ccm 5%ige NaJ-Lösung und 3 Tropfen 0,5%ige Stärkelösung hinzu und titriert mit n/1000-$Na_2S_2O_3$.

3. Methode der nassen Verbrennung.

G. Pfeiffer[40] verbrennt die organischen Stoffe mit Perhydrol in Gegenwart von Schwefelsäure und führt das gebildete Jod mit einem Luftstrom in mit KOH beschickte Absorptionsflaschen.

[40] Pfeiffer, Biochem. Ztschr. 195, 128, 1928.

Der Verbrennungskolben besitzt ein Zuführungsrohr mit Tropftrichter zur Perhydrolzufuhr und darin eingebaut ein bis an den Boden des Kolbens reichendes Luftzufuhrrohr. Die gemahlene Substanz, zum Beispiel 10 g Schilddrüse, wird in den Kolben gebracht und mit konzentrierter Schwefelsäure bedeckt. Nun werden 1 bis 2 ccm Perhydrol zugetropft und durch Einleiten von Luft eine gute Mischung bewirkt, wobei gleichzeitig mit einer kleinen Flamme erwärmt wird. Die entstehenden Verbrennungsgase gelangen in zwei mit je 50 ccm 3%iger Natronlauge versehene Waschflaschen. Perhydrolzufuhr und Flamme werden so reguliert, daß die Temperatur im Kolbenhals 120° nicht überschreitet. Nach etwa 20 Minuten ist die Flüssigkeit im Kolben schwach gelb und die Verbrennung beendigt. Die Vorlagen werden nun in einen Scheidetrichter filtriert, um sie von unlöslichen Fettsäuren zu befreien. Das Filtrat, eventuell ein aliquoter Teil davon, wird mit Chloroform unter Zusatz von Nitrit-Schwefelsäure ausgeschüttelt und kolorimetrisch untersucht.

Bei jodarmen Stoffen dürfte die Bestimmung an der großen Reagenzienmenge scheitern.

C. Trennung der organischen und anorganischen Jodverbindungen.

v. Fellenberg[41] benützt zu dieser Trennung die Löslichkeit der Alkalijodide in Wasser und Alkohol und ihre Eigenschaft, mit salpetriger Säure Jod abzuspalten. Eine Vortrennung beruht auf der Unlöslichkeit vieler organischer Jodverbindungen in Alkohol.

Die organische Substanz wird, wenn sie löslich ist, mit Alkohol gefällt, wenn sie unlöslich ist, damit ausgezogen, das Extrakt eingedampft und nochmals mit Alkohol gereinigt. Man löst den Rückstand in Wasser, säuert an, schüttelt mit Chloroform aus und trennt dieses ab. Nunmehr wird etwas Nitrit zugesetzt und wieder mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei das anorganische Jod in das Chloroform wandert.

P. A. Meerburg[42] zeigt, daß die Trennung des organischen und anorganischen Jods nach v. Fellenberg falsch ist. Allerdings wird auf diese Weise das anorganische Jod in Freiheit gesetzt. Da aber organische Stoffe zugegen sind, so wird ein Teil des Jods gleich organisch gebunden und entgeht der Bestimmung. Was Meerburg für das

[41] v. Fellenberg, Ergebnisse der Physiologie 25, 205, 1926.
[42] Meerburg, Ztschr. f. physikal. Chem. 130, 105, 1927.

Wasser festgestellt hat, gilt auch für pflanzliche und tierische Produkte. Die genaue Trennung anorganischen und organischen Jods ist auch hier noch ein ungelöstes Problem. Immerhin gibt es Fälle, wo dennoch das v. Fellenberg sche Trennungsverfahren nicht wertlos ist. So konnte bei gewissen Meeresalgen und auch in manchen Kropfmitteln festgestellt werden, daß die Hauptsache des Jods anorganisch gebunden war. Obgleich die Werte vermutlich etwas zu niedrig waren, gaben sie doch den gewünschten Einblick.

* * *

Darf man nun wohl eine der angeführten Methoden als endgültige und einzig empfehlenswerte bezeichnen? Gut brauchbar sind jedenfalls mehrere der angeführten Methoden, und es wird sich bei der Wahl unter Umständen darum handeln, ob das Material in unbegrenzter Menge vorhanden ist und ob der Zeitverbrauch keine Rolle spielt.

Die Methode von Kendall erfordert meines Erachtens zu viel Ausgangsmaterial, um allgemein angewendet werden zu können. Dasselbe gilt von der Methode von Mc Clendon, welche zudem eine recht komplizierte Apparatur benötigt, welche nicht überall beschafft werden kann. Auch sind beide Methoden zu Serienbestimmungen wohl zu zeitraubend.

Die kolorimetrische Bestimmung erfordert schon etwas große Jodmengen, falls mit 1 ccm Lösungsmittel ausgeschüttelt wird wie bei Mc Clendon, ebenso die Titration nach Fresenius, wie sie Hercus und Mitarbeiter, wie sie auch Newcomb, Viswanath und Norris ausüben. Für die Bestimmung kleinster Jodmengen eignet sich wohl die Titration nach Winkler am besten.

Die meist angewendete Methode zur Bestimmung des organischen Jods dürfte, wenigstens in Europa, diejenige von v. Fellenberg sein. Sie ist verhältnismäßig rasch auszuführen, besonders da man eine ganze Reihe von Parallelbestimmungen zugleich ansetzen kann, was bei den Verbrennungen im offenen Rohr nicht angeht. Nun sollen aber die großen Schwierigkeiten dieser Methode nicht verschwiegen werden. Die Durchführung einer vollständigen Verbrennung, inbegriffen das spätere Durchglühen, ohne Jodverlust ist selbst in geübten Händen mit Unsicherheiten behaftet, so daß man sich nur durch eine genügende Anzahl Parallelbestimmungen einigermaßen sichern kann. Ich anerkenne daher die Kritik, die von Jochmann, Reith und anderen an der Methode geübt worden ist, vollständig. Ich selbst befasse mich seit längerer Zeit mit Versuchen, die Methode zu verbessern, und bin schließlich auf eine

Verbrennung im Quarzrohr gekommen, ähnlich wie Schwaibold, allerdings nachdem ich die Substanz vorher unter Alkalizusatz in offener Schale geschwelt habe, um bei der Verbrennung die Entstehung teeriger Produkte zu vermeiden. Die Verbrennung habe ich im Luft- und im Sauerstoffstrom versucht und ziehe, wenn immer möglich, Luft vor, da Sauerstoff leicht zur Verdampfung von Aschenbestandteilen, das heißt zur Bildung von schwer kondensierbarem, Jod mit sich führendem Rauch führt, weshalb ja auch Mc Clendon und Reith besondere Vorrichtungen zum Festhalten dieses Rauches anwenden. Bei Anwendung von Sauerstoff schmilzt auch die Asche leicht und ist dann schwer löslich. Ich habe über Vorversuche zur Verbrennung im Rohr an einer von der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft am 11. und 12. Juni 1928 in Oppau einberufenen wissenschaftlichen Besprechung über Jodanalyse berichtet. Demnächst soll die genaue Beschreibung der Methode folgen.

Die meisten Autoren zerstören vor der Titration etwa vorhandene Nitritspuren durch verschiedene Reagentien, wie Essigsäure und Ammonchlorid, Bisulfit, Harnstoff, Natriumazid. Bei der Methode v. Fellenberg sollte diese Zerstörung auch noch eingefügt werden, weil sonst in gewissen Fällen, besonders wenn zur Zerstörung der letzten Reste organischer Substanz mit Salpeter etwas zu viel von diesem Reagens angewendet worden ist. Die Gefahr der Nitritbildung dürfte bei der offenen Verbrennung ohne Zusatz eines Oxydationsmittels nicht groß sein, während sich solches bei der Verbrennung im Rohr, besonders bei Benützung von Sauerstoff, aus Ammoniak zu bilden scheint.

Der Histochemische Nachweis des Jods.

Von Maximilian Steiner.

(Aus dem pflanzenphysiologischen Institut der Universität Wien.)

Die längst vermutete und in neuerer Zeit auch — wenigstens für den tierischen und menschlichen Organismus — einwandfrei festgestellte biologische Bedeutung des Jods in biologischer Hinsicht (vgl. v. Fellenberg[1]) hat zu mehrfachen Versuchen geführt, um die im Organismus vorliegenden, meist sehr geringen Mengen dieses Elementes durch empfindliche histochemische Methoden greifbar zu machen.

Wie viele andere Grundstoffe (Mg, Fe, P, S) kommt auch das Jod im Organismus in zweierlei Bindungsformen vor. Entweder in anorganischer Bindung, das heißt in Salzform, und daher als Jod-Ion mit den Reagentien

[1] Fellenberg, Th. von, Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. Ergebn. d. Physiolog. 1926, 25, 176.

der analytischen Chemie direkt nachweisbar oder als organisch gebundenes Jod, das heißt in einem organischen Komplex eingebaut und erst nach Zerstörung des organischen Moleküls in den ionisierten, respektive ionisierbaren Zustand überführbar.

Als dritte Möglichkeit wäre adsorptive Bindung sowohl von freiem wie von salzgebundenem Jod an anorganische (Tonkolloide) und organische kolloidale Substanzen in Betracht zu ziehen.

Je nach der Art der Bindung im jeweilig vorliegenden Untersuchungsmaterial hat sich die dem Nachweis vorangehende Vorbehandlung zu richten.

Anorganisches Jod.

Als beste und empfindlichste, eigentlich einzig bewährte Reaktion, empfiehlt sich die bekannte Jod-Stärke-Reaktion. Die Stärke, genauer gesprochen, die in jedem Stärkekorn vorhandene Amylo-amylose zeigt bei normaler Temperatur mit Spuren von freiem Jod eine intensive Blaufärbung. Der Vorgang ist bekanntlich nicht als chemische Reaktion s. str., sondern als physikalisches Adsorptionsphänomen aufzufassen.

Freies Jod kommt im Organismus, wenn überhaupt, nur sehr selten vor. Solche Fälle werden von Loman[2] für das Analsekret des javanischen Käfers Cerapterus quattuormaculatus und von Golenkin[3] für bestimmte Zellkomplexe der Rotalge Bonnemaisonia asparagoides angegeben. Da für letzteren Fall speziell durch Kylin[4] sehr wahrscheinlich gemacht wurde, daß es sich nicht um freies, sondern um locker gebundenes, leicht abspaltbares Jod handelt, wäre wohl auch ersterer Fall einer Ueberprüfung dringend bedürftig.

In allen anderen Fällen liegt das Jod gebunden vor und muß daher für die Stärkereaktion erst freigemacht werden. Als dafür geeignete Oxydationsmittel werden verwendet: $FeCl_3$ (10%), H_2SO_4 (verd.), HNO_3 (verd.), HNO_2 ($KNO_2 + HCl$ oder H_2SO_4), H_2O_2 und andere. Wird einem Schnitt- oder Zupfpräparat ein Tropfen davon zugesetzt und einige Körnchen Weizen- oder Kartoffelstärke oder auch ein Tropfen Stärkekleister zugefügt, so zeigt eine unter dem Mikroskop wahrnehm-

---

[2] Loman, C., Freies Jod als Drüsensekret. Tijdschr. d. nederlandsche dierkundige Vereening. 2 sér. Deel I., 1885—1887.

[3] Golenkin, M., Algologische Notizen. Bull. de la soc. impér. d. naturaliste de Moscou, 1914, n. sér. T. VIII., 257.

[4] Kylin, H., Untersuchungen über die Biochemie der Meeresalgen. Ztschr. physiog. Chem. 44; Ueber Blasenzellen einiger Florideen und ihre Abspaltung von Jod. Arkiv för Botanik, 1915, 14, Nr. 5.

bare Blaufärbung der Stärke schon nach wenigen Minuten die Gegenwart von Jod an. Bei dieser Ausführung der Reaktion im Schnitt macht sich allerdings, besonders bei Verwendung von Säuren als Aufspaltungsmittel, die sehr leicht eintretende Verzuckerung der Stärke störend bemerkbar.

Diesem Uebelstande wird dadurch abgeholfen, daß Schnitt + Säure und das Stärke-Reagens durch Verwendung der Mikrogaskammer örtlich getrennt werden. Auf den Grund des auf einen Objektträger aufgekitteten Glasringes von zirka 0,5 bis 1 cm Höhe kommt der mit dem Spaltungsmittel — meist 5- bis 10%ige Salpetersäure — überschichtete Schnitt; über den Ring wird ein Deckgläschen gelegt, auf dessen nach unten gekehrter Seite ein kleines Tröpfchen einer Stärkesuspension in Wasser angebracht wurde. Der Eintritt der Reaktion kann durch gelindes Erwärmen am Wasserbad beschleunigt werden. Zu starke Erwärmung ist wegen Zurücktretens oder Ausbleibens der Jodbläuung der Stärke zu vermeiden. Zur weiteren Sicherstellung der positiven Reaktion kann die Entfärbung durch Zusatz eines Tröpfchens einer Natriumthiosulfatlösung durchgeführt werden.

Mit dieser Nachweismethode fand sich Jod vor allem in Braunalgen (Fucus serratus, Ascophyllum nodosum, Cladostephus verticillatus, Cl. spongosus, Desmarestia aculeata, Laminaria digitata, L. saccharina, Helydris siliquosa) und in der Rotalge Plumaria elegans (Molisch[5]). Auch in den medizinisch verwendeten „Stipites Laminariae" ist Jod so greifbar.

Gleicherweise wie das anorganisch gebundene Jod ist wohl das „locker gebundene", das heißt irgendwie adsorbierte Jod zu fassen.

Alle anderen Methoden zum Nachweis von anorganischem Jod im Gewebe (Fällung als Thallojodid, Palladojodid, Kaliumjodoplatinat) stehen an Empfindlichkeit hinter der Stärkeprobe weit zurück und sind daher nicht verwendbar.

Nach einem noch unveröffentlichten Verfahren von Wasicky und Stern[5a] gelingt es durch Zusatz von Kaliumjodad + Säure zum Gewebeschnitt, wobei unter Gegenwart von Jodiden auch das Jod der Jodsäure freigemacht wird, die Menge des Reaktionsproduktes und damit die Empfindlichkeit der Reaktion um ein Sechstel zu erhöhen. So ist es zum Beispiel möglich, die im Spinat enthaltene Jodmenge im Schnitt ohne weiteres nachzuweisen[5a].

[5] Molisch, H., Mikrochemie der Pflanze. 3. Aufl. Fischer, Jena, 1922, 84.
[5a] Nach privater Mitteilung von Prof. Dr. R. Wasicky.

Organisches Jod.

Während für den höheren tierischen Organismus das Jod-Thyroxin als aktives Prinzip der Schilddrüse chemisch und physiologisch genau studiert ist, läßt sich über jodhältige Organica des Pflanzenkörpers so gut wie nichts aussagen. Nach Yohuda und Eto[6] ist das in Meeresalgen oft in sehr beträchtlichem Ausmaße vorkommende Jod vor allem an Eiweißkomplexe gebunden.

Das organisch gebundene Jod kann durch Veraschung in anorganisch gebundenes übergeführt und so in der Asche eines kleinen Gewebefragmentes das gesamte vorhandene Jod mit den oben angegebenen Methoden nachgewiesen werden. Durch Vergleich von Parallelpräparaten mit und ohne Veraschung läßt sich dann ein Schluß auf das Vorhandensein nur der einen oder beider Bindungsformen ziehen.

Nach einer von Wimmer[7] ausgearbeiteten Methode wird zumindest das im Thyroxin vorhandene Jod durch Behandlung mit konzentrierter H_2SO_4, der mit Vorteil etwas Kaliumbichromat zugesetzt wird, freigemacht. Die Probe kommt in einen kleinen Glasbecher (2 cm hoch, 1 cm Durchmesser), der mit überstehendem Rand durch eine Asbestplatte in ein kochendes Wasserbad eingehängt und mit einem Deckglas bedeckt wird, das ein Hängetröpfchen von Stärkesuspension trägt. Bereits nach einigen Minuten zeigt sich die Abspaltung des Jods durch Blaufärbung der Stärke an. Nach diesem Verfahren konnte der genannte Autor noch in 2 bis 4 mg Thyreoideapulver Jod einwandfrei feststellen.

Justus[8] gab zur Erfassung des organisch gebundenen Jods folgenden Weg an: Das in Alkohol fixierte und in Zelloidin eingebettete Material kommt für 1 bis 2 Minuten in Chlorwasser, dann 2 bis 3 Stunden in Silbernitrat und hierauf in NaCl-Lösung zur Entfernung des etwa gebildeten Silberchlorids. Jod soll sich dann durch lokale Gelbfärbung (AgJ) anzeigen, die durch Umwandlung in rötliches $HgCl_2$ (Einlegen in $HgCl_2$) noch verdeutlicht werden kann. Auf diese Weise glaubte Justus in den Zellkernen aller untersuchten pflanzlichen und tierischen Objekte Jod gefunden zu haben.

---

[6] Yohuda und Eto, T., T. I. Coll. Agric. Tokyo d. Pharm. Weekbl. 1914, 113.

[7] Wimmer, H., Morphologische und chemische Untersuchungsmethoden organo-therapeutischer Präparate. Dissertation an der phil. Fakult. Wien, 1928. (Nach dem noch unveröffentlichten Manuskript) 51.

[8] Justus, J., Ueber den physiologischen Jodgehalt der Zelle. Virchows Archiv. 1902, 170, Folge XVI, Bd. X, 501; Ebenda, 1904, 174, Folge XVII, Bd. VI, 1.

Abgesehen davon, daß auf Grund der Berechnungen von Mayrhofer (siehe Klein[9]) das Jod im Zellkern auch dann mikrochemisch gar nicht nachweisbar sein kann, wenn dieser aus reinem KJ bestände, konnte Babiy[10] wenigstens an pflanzlichen Objekten bei Untersuchung nach der Methode von Justus dessen Ergebnisse in keinem einzigen Falle bestätigen. Seinen Untersuchungen und seiner Methode ist demnach wohl keine aktuelle Bedeutung beizumessen.

[9] Klein, G., Praktikum der Histochemie. Springer, Wien, 1928, 3.

[10] Babiy, J., Ueber das angeblich konstante Vorkommen von Jod im Zellkern. Ber. d. deutschen botan. Ges. 1913, 31, 35.

Referate.

F. Feigl. Ueber einen neuen empfindlichen Nachweis von Sulfiden und Thiosulfaten. Ztschr. f. anal. Chem. 74 (1928), 369. (Universität Wien.)

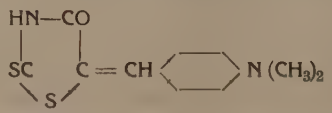
Die von Raschig entdeckte katalytische Wirkung von $Na_2S_2O_3$ und Na_2S auf die Reaktion zwischen Jod und Natriumazid: $2\,NaN_3 + J_2 = 2\,NaJ + 3\,N_2$ wird vom Verfasser zu einem empfindlichen Nachweis von Thiosulfat und Sulfiden benutzt. Sowohl wasserlösliche als auch in Säure unlösliche Sulfide geben als feingepulverte Substanz in 5 ccm einer Mischung von gleichen Teilen annähernd n/5 NaN_3- und KJ.J_2-Lösung eingetragen oder nach Aufgießen der Jod-Azid-Lösung auf das Pulver nach Umschwenken des Reagenzglases eine stürmische Gasentwicklung (Stickstoff). Durch die Entstehung der N_2-Bläschen lassen sich unter dem Mikroskop noch Stäubchen von Sulfiden nachweisen, wenn sie mit einem Tropfen einer Jod-Azid-Lösung in Berührung kommen. Von den Sulfiden gibt bloß CuS fast keine katalytische Wirkung, das wohl mit seiner besonderen Gitterstruktur zusammenhängt. Die Reaktion ist von Bedeutung für den systematischen Gang der qualitativen Analyse zum Nachweis von Hg, wenn es als HgS vorliegt und zum Nachweis von Sulfiden im unlöslichen Rückstand. Ferner kann die Reaktion auch in der Mineralogie zur Feststellung sulfidischer Erze (Kiese, Glanze, Blenden) und bei der Wasseruntersuchung zur Prüfung auf H_2S dienen. Ganz analog ist der Nachweis von $Na_2S_2O_3$ durch die Jod-Azid-Reaktion. Reif.

F. Feigl und E. Chargoff. Ueber die analytische Auswertung einer durch CS_2 bewirkten Katalyse zur jodometrischen Bestimmung von Aziden und zum Nachweis von CS_2. Ztschr. f. anal. Chem. 74 (1928), 376. (Universität Wien.)

Die Reaktion zwischen Jod und Natriumazid wird bereits durch sehr geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff ausgelöst. Der CS_2 wirkt als Katalysator, wobei azidodithiokohlensaures Natrium als Produkt einer Zwischenreaktion von CS_2 mit NaN_3 entsteht. Zu 5 ccm einer Lösung von CS_2 in H_2O werden 1 bis 2 ccm einer Jod-Azid-Lösung (n/2 in bezug auf NaN_3, n/10 in bezug auf J) hinzufügt: es bilden sich Gasblasen von N_2. Reif.

F. Feigl. Ueber silberspezifische Reagentien und einen neuen empfindlichen Nachweis von Silber. Ztschr. f. anal. Chem. 74 (1928), 380. (Universität Wien.)

Saure, neutrale oder ammoniakalische Silberlösungen geben mit einer azetonigen Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin einen flockigen,



rotvioletten Niederschlag. Nach Zusatz des Reagens wird mit $(C_2H_5)_2O$, CS_2 oder CCl_4 ausgeschüttelt, in welchen Lösungsmitteln die Rhodaninbase löslich ist, während das Ag-Salz darin unlöslich ist. Erfassungsgrenze: 1 : 5,000.000.

Die HCl-Reaktion auf Ag hat nur eine Erfassungsgrenze 1 : 100.000. Am besten verwendet man eine Lösung von 0,03 g Reagens in 100 ccm Azeton. Auch als Tüpfelreaktion läßt sich dieser neue empfindliche Ag-Nachweis führen durch Bildung eines rotvioletten Fleckes von Ag-Rhodanin auf Filtrierpapier. Die eventuell störende gelbbraune Eigenfarbe des Reagens wird durch Nachtüpfeln mit einem Tropfen n-HNO_3 zum Verschwinden gebracht. Reif.

J. M. Kolthoff. Eine neue spezifische Reaktion auf Magnesium. Chem. Weekbl. 24 (1927), 254.

Der Farbstoff Titangelb (Akridingelb 5 G) wird bei Gegenwart von Lauge mit Mg feuerrot, sonst gelbbraun. Ausführung: Man gibt zu 10 ccm Lösung 0,2 ccm einer Lösung von 0,1 g des Titangelb in 100 ccm H_2O und 0,25 bis 0,50 ccm 4n-NaOH. Es lassen sich 0,2 m Mg/l noch eben erkennen. Reif.

A. Fölsner. Nachweis kleiner Mengen Vanadin. Chemiker-Zeitung 53 (1929), 259.

Der Nachweis von Vanadin mittels H_2O_2 ist nicht so empfindlich, wie meistens im Schrifttum angenommen wird. Bleiazetat hingegen als Reagens auf Vanadin ist viel empfindlicher. Zu einer Lösung von Bleiazetat und Ammonazetat wird die zu prüfende Lösung zugegeben. Bei Anwesenheit von Vanadin entsteht sofort eine deutliche Trübung von Bleivanadat. Durch diese Reaktion sind noch 0,003% Vanadin erkennbar. Besonders für Hüttenlaboratorien ist diese Reaktion zum Nachweis im technischen Eisen zu empfehlen.
Reif.

Ph. Albrecht. Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Kieselsäure in Orthophosphorsäure. Chemiker-Zeitung 1929, 118.

Bei der Bestimmung von geringen Mengen SiO_2 in Phosphorsäure ergeben sich mannigfache Schwierigkeiten durch die Nichtflüchtigkeit der Phosphorsäure beim Glühen, durch die Löslichkeit einiger Silizylphosphate und durch die kolloidale Löslichkeit der Kieselsäure selbst. Verfasser erhält bei Anwendung einer von ihm ausgearbeiteten Arbeitsweise gute Resultate und kann bis 0,0025% SiO_2 noch ermitteln. In eine Platinschale werden 10 bis 20 g Phosphorsäure eingewogen, ein Ueberschuß von festem Silbernitrat zugefügt und am Sandbad 2 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt (keinesfalls höher!). Dadurch wird die Kieselsäure beziehungsweise die Kieselsäure-Phosphorsäureverbindung in ein irreversibles unlösliches Kieselsäuregel umgewandelt. Nach dem Auskochen in verdünnter Salpetersäure wird filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und im Platintiegel verascht, gewogen, mit Flußsäure abgeraucht und wieder gewogen. Strebinger.

R. Thilenius und **R. Winzer.** Ueber die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen. Ztschr. f. angew. Chem. 42 (1929), 285. (Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a. M.)

Nach dem Verfahren von A. Stock wird das Quecksilberkondensat in Chlorwasser gelöst, wodurch immer geringe Mengen Salzsäure entstehen, die dann bei der kolorimetrischen Quecksilberbestimmung nach Cazeneuve

und Menière, trotz des von Stock empfohlenen Harnstoffzusatzes, auf das gebildete blaue Additionsprodukt der Quecksilberverbindung mit Diphenylkarbazon störend wirken. Verfasser trachten daher die Ueberführung des Quecksilberkondensats in Sublimat durch Aufschluß mit trockenem Chlor in einer Mikrobombe zu erzielen. Ein gemessener Quecksilbertropfen von 0,5 bis 50 γ Gewicht wird mit einem 0,1 mm dicken Feingolddraht aufgenommen und das mit Quecksilber beladene Ende in ein einseitig geschlossenes und etwa 4 cm vor dem geschlossenen Ende ausgezogenes 6 mm weites Röhrchen aus Schottschem Fiolaxglas eingeführt, die Drahtspitze abgeschnitten und in den geschlossenen Teil a überführt (Abb. 1). Nun wird etwa 4 cm vor der

Abb. 1.

ersten Verengung abgezogen und die feine Kapillare ungefähr 5 cm von b entfernt abgeschnitten. Durch Erhitzen des geschlossenen Endes wird das Quecksilber in den zwischen den Verengungen liegenden gekühlten Teil überdestilliert. Nachher der Teil a abgeschnitten und das nun beiderseits mit einer offenen Kapillare versehene Röhrchen mit dem Quecksilberkondensat in das Anschlußrohr für die Chlorzuleitung, mit Hilfe eines kleinen Stückchens Kapillarschlauches, gesteckt (Abb. 2).

Abb. 2.

Nach dem Durchleiten von 20 bis 30 Blasen durch H_2SO_4 konzentriertes gewaschenes Bombenchlor wird das freie Ende der Kapillare zugeschmolzen, das Röhrchen aus dem Schlauchstück herausgezogen und auch das andere Ende zugeschmolzen. Dieses nunmehr erhaltene Mikrobömbchen wird im Kupferblock 15 Minuten auf 250° erhitzt, dann vorsichtig so weit aus dem Block herausgezogen, bis die Kapillare herausragt, mit Wasser und Fließpapier gekühlt werden kann, und in dieser Stellung 2 bis 3 Stunden gehalten, wobei das gebildete Quecksilberchlorid in die herausragende Kapillare sublimiert. Nach dem Erkalten öffnet man die andere Kapillare und evakuiert mehrmals das Mikrobömbchen, um das restliche Chlorgas zu entfernen, nachher wird das Quecksilberchlorid in einer gemessenen Menge Wasser gelöst, mit einem Tropfen Diphenylkarbazonlösung (konzentrierte alkoholische Lösung mit Alkali auf das 4fache verdünnt) versetzt und nach den Vorschriften von Bürker kolorimetriert. Strebinger.

A. Seiser, A. Necke und H. Müller. Bestimmung kleinster Bleimengen durch Elektrolyse. (Hygienisches Institut der Universität Halle.)

Als Modifikation einer früheren Arbeit ersetzten die Verfasser die nasse Zerstörung des bleihaltigen organischen Materials (Blut) durch Veraschen im Muffelofen unter Zugabe von 5 Volumprozent konzentrierte Schwefelsäure bei einer Temperatur von 500 bis 530°, wobei das gebildete Bleisulfat noch

nicht flüchtig ist. Die Veraschung erfolgt in dickwandigen Supremaxglasschalen, die einen Fassungsraum von 120 ccm haben. Die Asche wird in Schwefelsäure und Salpetersäure aufgenommen und im Kjeldahlkolben vollständig zerstört, schließlich nach dem Erkalten mit Ammoniak neutralisiert und weiter behandelt wie in der ersten Arbeit. Die Oxydation wird jedoch nicht mehr mit Hypochlorit vorgenommen, sondern aus der salpetersauren Lösung nach Zusatz von Kupfersulfat (5 ccm einer 1%igen Lösung) durch 45 Minuten unter Benützung einer rotierenden Elektrode das Blei als PbO_2 abgeschieden. Nach dem Auswaschen ohne Stromunterbrechung wird die Anode in eine Lösung Tetramethyldiaminodiphenylmethan in Eisessig getaucht, wobei sofort die bekannte Blaufärbung entsteht und diese mit in gleicher Weise gewonnenen Vergleichsproben kolorimetriert. Strebinger.

Johann Straub. Die mikrotitrimetrische Bestimmung des Wismuts. Ztschr. f. anal. Chem. 76 (1929), 108. (Universität Debrecen.)

Das Verfahren beruht auf der Abscheidung des Wismuts als BiOJ nach R. Strebinger und W. Zins, wobei dieses nach erfolgter Filtration in Kalilauge gelöst wird nach der Gleichung

$$2\,BiOJ + 2\,KOH = 2\,KJ + Bi_2O_3 + H_2O,$$

und das Jod des Wismutoxyjodids als Jod-Ion in Lösung geht. Dieses wird am zweckmäßigsten nach L. W. Winkler mit Bromwasser zu Jodat oxydiert, vom Brom befreit und das durch Phosphorsäure ausgeschiedene Jod mit 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. Bei genauem Einhalten der Fällungsbedingungen nach R. Strebinger und W. Zins resultieren sehr gute Werte, da bei der Titration die 6fache Menge des in Form von Jodid vorhandenen Jods titriert wird. Strebinger.

F. Paneth und K. Peters. Heliumuntersuchungen. I. Ueber eine Methode zum Nachweis kleinster Heliummengen. Ztschr. f. physik. Chem. 134, 353.

Das Verfahren baut die Methoden zur Mikrogasanalyse aus, wie sie von Dewar, Ramsay, Travers, Soddy und Strutt ausgearbeitet wurden. Alle Gase, mit Ausnahme von Helium, Neon und Wasserstoff werden an mit flüssiger Luft gekühlter Kohle adsorbiert. Große Mengen Wasserstoff werden durch heißes Kalziummetall gebunden (das sich übrigens auch zur Entfernung von Sauerstoff, Stickstoff und Methan eignet) oder durch eine zur Rotglut erhitzte Palladiumkapillare in ein Vakuum abdiffundieren gelassen. Die letzten Reste von Wasserstoff werden an Palladiumschwamm zu Wasser verbrannt. Der Gasrest, Helium und Neon, wird in die einem Mac Leod-Gefäß angesetzte Kapillare getrieben, die etwa 0,1 mm Lumen besitzt und am oberen Ende zugeschmolzen ist. Das im Ende der Kapillare über Quecksilber abgeschlossene Gasbläschen wird unter Verwendung von Außenelektroden, dünne Zuleitungsdrähte, die um die Kapillare gewickelt werden, durch elektrische Entladungen zum Leuchten gebracht. Das Beobachtungsspektroskop wird ohne Spalt verwendet, da die Leuchterscheinung sich ohnedies fadenförmig ausbildet. 10^{-10} ccm He beziehungsweise Ne, unter Normalbedingungen gemessen, können derart mit Sicherheit erkannt werden. Da die winzigen leuchtenden Pünktchen, die spektroskopisch untersucht werden, mit

ausgeruhtem Auge nur eben noch wahrgenommen werden können, so ist die geringste nachweisbare Gasmenge erfaßt, die Reizschwelle erreicht. Die Konstruktion des Apparates kompliziert sich hauptsächlich dadurch, daß Helium aus der Atmosphäre durch heißes Glas in das Innere der Apparatur diffundieren würde. Deshalb müssen alle Glasteile, die während der Analyse erhitzt werden, einen außen durch Wasser gekühlten Vakuummantel erhalten. Das gleichzeitige Auftreten von Helium und Neon benutzen die Autoren als Kriterium für das Eindringen von Luft in ihre Apparatur. Letztere besitzt eine größere Zahl von Glashähnen. Doch haben Versuche ergeben, daß sorgfältig geschliffene und gefettete Hähne keine Fehlerquelle bedeuten. In einen mit 20 Glashähnen versehenen evakuierten Apparat sind im Verlaufe von 48 Stunden keine nachweisbaren Edelgasmengen, somit weniger als 4.10^{-6} ccm Luft eingedrungen. Durch feinste, kaum wahrnehmbare Sprünge im Glase treten dagegen rasch erkennbare Luftmengen ein. — Die Methode ermöglichte, die Heliumentwicklung aus dem (unsichtbaren) aktiven Niederschlag des Thoriums zum erstenmal spektroskopisch nachzuweisen; dazu brauchte die γ-Aktivität des Niederschlages im radioaktiven Gleichgewichte nur etwa 0,1 mg Radium äquivalent zu sein. — Ueber die elektrolytische Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff mit Gehalten von weniger als 4 millionstel Prozent Luft sehe man das Original ein.

Benedetti-Pichler.

F. Paneth und **K. Peters.** Heliumuntersuchungen. II. Anwendung des empfindlichen Heliumnachweises auf Fragen der Elementumwandlung. Ztschr. f. physik. Chem., Abt. B., 1, 170.

Versuche zeigten, daß noch 10^{-8} bis 10^{-9} ccm Helium quantitativ aus sehr engen Kapillaren zurückgeholt werden können. Auf ein ähnliches Verhalten reaktionsfähiger und zur Adsorption neigender Gase darf daraus nicht geschlossen werden. — Nach Ueberschlagsrechnungen sollen 3.10^{-9} g Uranpecherz beziehungsweise 10^{-10} g Monazit oder 10^{-11} g Thorianit ausreichen, um darin mit Hilfe der Apparatur der Verfasser das in ihnen enthaltene Helium nachzuweisen.

Benedetti-Pichler.

F. Paneth und **K. Peters.** Heliumuntersuchungen. III. Ueber das Verhalten von Helium zu Glas und Palladium und über die Frage der Heliumverbindungen. Ztschr. f. physik. Chem., Abt. B., 1, 253.

Von Helium, das unter einem Druck von einer $^1/_2$ Atm. steht, gehen bei Zimmertemperatur durch 1 qcm Glasfläche von 0,5 mm Stärke pro Stunde 10^{-11} ccm Helium hindurch. Die Gefahr, daß der Heliumgehalt der Luft schon bei Zimmertemperatur bei einige Stunden dauernden Versuchen in Vakuumapparaturen Irrtümer veranlassen könnte, besteht also nicht. Bei höherer Temperatur wächst die Durchlässigkeit des Glases für He sehr bedeutend. Da die Durchlässigkeit für Neon viel geringer bleibt, ergibt sich bei Diffusion durch heißes Glas eine beträchtliche Anreicherung an Helium. Auch durch Adsorption an, beziehungsweise Lösung in Glas kann eine Trennung von He und Ne

bewirkt werden. In Glas gelöstes He läßt sich durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre besser als durch Erhitzen im Vakuum austreiben. Von rotglühendem Palladium wird He nicht durchgelassen. — Asbest, besonders Hornblendeasbest, enthält, wie wohl alle Mineralien, nachweisbare Heliummengen.

Benedetti-Pichler.

F. Paneth, H. Gehlen und **P. L. Günther.** Ueber den Heliumgehalt und das Alter von Meteoriten. Ztschr. f. Elektrochem. 34, 645.

Wegen der Empfindlichkeit des Heliumnachweises wurden für die einzelnen Versuche nur wenige Gramm des wertvollen Meteoritenmaterials verwendet. Strutt ging seinerzeit von 400 g aus. Das Meteoriteisen wird in der Vakuumapparatur in von Luft befreitem Königswasser gelöst. Aus Material von Steinmeteoriten wird das Helium durch Aufschließen mit Natrium-Kaliumkarbonat in Freiheit gesetzt. Ein elektrischer Vakuumschmelzofen für diese Operation wird angegeben.

Benedetti-Pichler.

A. Mittasch und **E. Kuß.** Ueber die Ammoniaksynthese mit Katalysatoren, die aus komplexen Zyaniden des Eisens entstehen. Ztschr. f. Elektrochem. 34, 159.

Der Analyse der Kontaktmassen wird eine mikroskopisch-kristallographische Vorprüfung vorausgeschickt, die auf Seite 163 des Originals kurz beschrieben wird.

Benedetti-Pichler.

A. Smits und **W. A. Frederikse.** Untersuchungen zur Realisierung eines Zerfalles des Bleiatoms. Ztschr. f. Elektrochem. 34, 350.

Es wird nach einer Umwandlung von Blei in Quecksilber gefahndet. Alle verwendeten Materialien, Blei, Eisen, Kupfer, Schwefelkohlenstoff, Kork, Kollodium, werden nach dem Verfahren von A. Stock (Ztschr. f. anorgan. Chem. 39, 465 und 791) auf Quecksilber geprüft. (Vgl. auch Ztschr. f. Elektrochem. 32, 577.) Es wurde unter anderem festgestellt, daß Kupfer bei Erhitzen in einem Gasstrom auf 800° im Gegensatz zu Eisen nicht alles Quecksilber abgibt. Deshalb wurde das zu prüfende Kupfer in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak nahezu neutralisiert und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die getrocknete Sulfidfällung wurde im Wasserstoffstrome auf 800° erhitzt und die Quecksilberdämpfe in vorgelegten U-Röhren durch Kühlung mit flüssiger Luft verdichtet. Die U-Röhren wurden nach 4 Stunden mit Königswasser ausgewaschen und die erhaltene Lösung auf Quecksilber geprüft.

Auch erwies es sich schwierig, den Schwefelkohlenstoff durch wiederholte Destillation von Spuren Quecksilber zu befreien. Phasentheoretische Ueberlegungen zeigen, daß sich bei fraktionierter Destillation Quecksilberspuren im Destillat anreichern, während der Rückstand am reinsten ist.

Benedetti-Pichler.

H. v. Halban und E. **Zimpelmann.** Ueber die Anwendung der photoelektrischen Spektrophotometrie auf die Mikroanalyse. Ztschr. f. Elektrochem. 34, 387.

Die Apparatur der Verfasser, bestehend aus einer durch Akkumulatorenstrom gespeisten Glühlampe als Lichtquelle, einem Monochromator, Goldbergschem Graukeil, photoelektrischer Kaliumzelle mit Argonfüllung und Einfadenelektrometer, wurde schon des öfteren beschrieben. (Ztschr. für physik. Chem. 96, 214; 100, 218; 112, 373; 117, 461.) Die Messung erfolgte stets mit Licht jener Wellenlänge, die am stärksten absorbiert wird. Im gegebenen Falle erfolgt die Messung auch mit ultraviolettem Licht. Probelösungen und Vergleichslösungen von nicht sehr abweichender Konzentration werden rasch nacheinander unter Benutzung von Küvetten in den Strahlengang des Apparates gebracht. Der bereits durch Variation der Spaltweite des Monochromators sowie der an der Zelle liegenden Spannung und Gegenspannung ungefähr kompensierte Photostrom wird bei den einzelnen Messungen durch Verschiebung des Graukeiles vollständig kompensiert. Trägt man die Graukeilstellungen und die Konzentrationen der Vergleichslösungen in ein Koordinatensystem ein, so findet man, falls vier Punkte bestimmt werden, auf graphischem Wege die gesuchte Konzentration mit großer Genauigkeit. Je weniger die Extinktion den Proportionalitätsbedingungen (Beersches Gesetz) gehorcht, um so mehr weichen die Kurven von der Geraden ab. Die Versuchsanordnung ist derart empfindlich, daß mit der Rhodanreaktion 0,02 μg Eisen, mit Wasserstoffsuperoxyd 0,1 μg Titan in je 50 ccm Lösung nachgewiesen werden konnten. 1 μg Eisen beziehungweise 10 μg Titan, in je 50 ccm Lösung enthalten, konnten noch mit einer relativen Genauigkeit von 1% quantitativ bestimmt werden. Die Versuche wurden mit reinen Lösungen der gesuchten Stoffe ausgeführt. Bei praktischer Verwendung sind an hinzutretenden Fehlerquellen zu erwarten: Lösungsgenossen, die die Reaktion stören; Trübungen, Staub, Filterfasern, welche besonders das kurzwellige Licht sehr stark schwächen; Lösungsgenossen, welche die Extinktion beeinflussen. Die Arbeit bringt zugleich eine Zusammenstellung der bei der kolorimetrischen Bestimmung des Eisens mit Hilfe der Rhodanreaktion zu beachtenden Fehlerquellen.

Benedetti-Pichler.

P. **Wulff.** Eine interferometrische Methode zur Bestimmung der Lichtbrechung in Kristallen. Ztschr. f. Elektrochem. 34, 611.

Die Refraktion an Kristallen von 0,1 mm Größe kann interferometrisch genauer bestimmt werden als mit der Einbettungsmethode unter Benützung des Mikroskops. Benedetti-Pichler.

G. M. **Schwab** und F. **Seuferling.** Zur Frage der Wasserstoffaktivierung in der stillen elektrischen Entladung. Ztschr. f. Elektrochem. 34, 654.

Die von Mecklenburg und Rosenkränzer (Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 86, 143) angegebene Methode, welche die Methylenblaufärbung

kolorimetriert, erfaßt nur 50 μg H_2S. Die Verfasser messen den über Quecksilber in einer Kapillare aufgefangenen Schwefelwasserstoff. Bei Atmosphärendruck konnten so 0,5 μg H_2S erfaßt werden.

Benedetti-Pichler.

Z. Bay und **W. Steiner.** Ueber Schwingungsentladungen im Wasserstoff. Ztschr. f. Elektrochem. 34, 657.

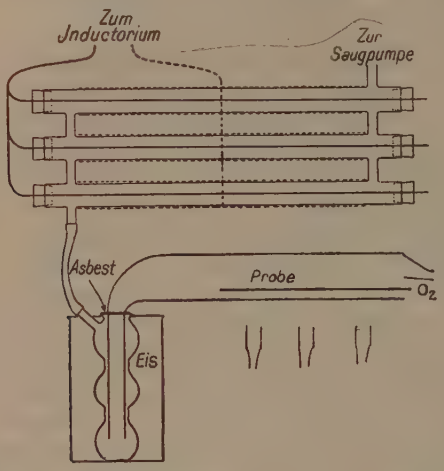
Die Verfasser benutzen das Ausbleiben der photochemischen Chlorknallgasreaktion als Kriterium weitgehender Trocknung der Gase. Unter Berücksichtigung der Angaben von Coehn und Jung muß dann die Wasserdampftension geringer als HO^{-5} mm Quecksilbersäule sein.

Benedetti-Pichler.

J. F. Mc. Clendon. The determination of traces of iodine. I. Die Bestimmung von Spuren Jod. (Aus d. Lab. f. physiol. Chem. der Univ. Minnesota.) Journ. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 1093.

Die Bestimmung geringster Jodmengen ist besonders dann mit Verlusten verbunden, wenn das jodführende Material organische Substanzen von hohem Molekulargewicht enthält und die Veraschung in offenen Gefäßen vorgenommen wird. Die nachstehend angeführte Methode arbeitet mit einer Fehlerbreite von 1% bei Anwesenheit von mehr als 1 mg Jod, und von 5% bei geringeren Mengen. Prinzip der Methode: Veraschen in Quarzröhren im Sauerstoffstrom, Durchsaugen der Verbrennungsprodukte durch verdünnte Natronlauge und einen Aschenfänger nach Cottrell. Die Waschflüssigkeiten und die Jodidlösungen aus der Asche werden eingeengt, nach Versetzen mit Natriumnitrit mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt, die Jodlösung in einem Mikrokolorimeter (Prinzip Duboscg) auf ihren Jodgehalt bestimmt. Ausführung und Apparatur: Quarzröhre von 9 cm Durchmesser, 60 cm Länge, taucht mit dem rechtwinklig abgebogenen, 2,5 cm lichten, 30 cm langen Ende, in ein Absorptionsgefäß aus Pyrexglas (siehe Abbildung), das 500 ccm H_2O mit 0,1 NaOH enthält und in Eiswasser taucht. Dichtung des Halsstückes gegen Mündung des Absorptionsgefäßes mit feuchtem Asbest. Ein Seitenrohr aus dem Absorptionsgefäß führt zu dem Auffänger von Cottrell. Dieser besteht aus drei miteinander verbundenen Bleiglasröhren von 2,5 cm Durchmesser und 90 cm Länge. Durch die Kautschukstöpsel der Röhren laufen dünne Nickelchromdrähte zu dem einen Pol der sekundären Wickelung eines Induktoriums. Der andere Pol durch Kupferdraht mit der die Röhren bedeckenden Zinnfolie verbunden. Das Induktorium mit 6-Volt-Akkumulator betrieben. Das andere Ende des Cottrellschen Apparates führt über zwei mit je 100 ccm H_2O + 0,02 NaOH gefüllte Waschflaschen zu einer Saugpumpe. Die Verbrennungsröhre ist mit einem abhebbaren Zinntrichter verschlossen. Durch den Trichter erfolgt energischeste Sauerstoffzuleitung. Das zu untersuchende Material wird auf einem Blechstreifen ausgebreitet, in die erhitzte Röhre eingeführt und entzündet. Sodann die Verbrennung mit Mikrobrennern so leiten, daß keine Ruß- oder Teerbildung stattfindet. Im Falle von Rußbildung muß die Apparatur ausgewaschen und der gebildete Ruß wieder verbrannt werden. Vermahlen der Asche in einer Kugelmühle, Durchspülen der Apparatur mit Wasser. Extraktion der Asche mit Wasser oder bei Anwesenheit größerer

Mengen wasserlöslicher Salze mit absolutem Alkohol (aldehydfrei). Eindampfen, Aufnehmen mit 2 ccm Wasser und getrennte Analyse oder nach Vereinigung mit Waschwässern, die auf 2—5 ccm eingeengt wurden, Neutralisieren der Lösung mit Phosphorsäure (mit $^1/_5$ Volumen einer 0,1 n-schwefliger Säure, Erhitzen bis zum Sieden, um CO_2, SO_2 auszutreiben, Abkühlen, Ergänzen



auf 10 ccm, Einbringen in Schütteltrichter von 12 ccm, Zufügen von 1 ccm reinstem Tetrachlorkohlenstoff und 1 oder 2 mg Natriumnitrit. Nach 100maligem Durchschütteln sind 85/95 des Jods in den Tetrachlorkohlenstoff übergegangen. Ablassen der Jodlösung in ein 1-ccm-Glasstöpselgefäß, Zentrifugieren zur Klärung und kolorimetrische Bestimmung, Multiplikation des erhaltenen Jodwertes mit 1,118 (Korrektur wegen des in der wässerigen Lösung verbliebenen Jods). Die Analyse einer Jodstärke durch den Autor ergab 44,4% des Jods in der Asche, 47,0% in der großen Absorptionsflasche, 5,7% im Aschenfänger, 1,4% in der ersten, 0,7% in der zweiten Waschflasche. R. Wasicky.

Samuel Amberg, John Landsbury and **Frances Sawyer.** The use of gelatine oleate mixtures for the demonstration of small amounts of calcium. Nachweis kleiner Kalziummengen durch Mischungen von Gelatine und Lösungen von Oleaten. (Aus der Mayo-Klinik.) Journ. Amer. chem. Soc. 50 (1928), 2630.

5%ige wässerige Lösungen aschefreier Gelatine werden mit 20 ccm 0,01 n-Lösung von Kaliumoleat für je 100 ccm, ferner mit 12,5 ccm KOH, schließlich mit Alkali bis $^PH = 7{,}2—7{,}8$ (Phenolrot als Indikator) versetzt. Auf 3 ccm der Gelatinemischung schichtet man 1 ccm der zu prüfenden Lösung, hält bei 40°. Die Ablesung erfolgt nach Stehen von 1 bis 4 Stunden. Kalziumlösungen mit einem Gehalt von noch 0,0005 mg Ca in 1 ccm liefern eine ringförmige Trübung. Auch Barium und Strontium, ferner in größeren Konzentrationen Magnesium, reagieren in gleicher Weise. R. Wasicky.

C. Griebel und F. Weiß. Ueber den mikrochemischen Nachweis einiger Stoffe, die bei der Einwirkung bestimmter Reagenzien flüchtige Aldehyde oder Ketone liefern. Mitteil. aus d. Staatl. Nahrungsm.-Untersuchungsanstalt in Berlin. Ztschr. Unters. Lebensm. 56 (1928) 158.

Chloralhydrat, Glyzerin, Milchsäure, Aepfelsäure und Zitronensäure können in Präparaten mikrochemisch in der Weise nachgewiesen werden, daß Azetaldehyd, Akrolein beziehungsweise Azeton als Reaktionsprodukt im Griebelschen Becherchen frei gemacht und durch o-, m- und p-Nitrophenylhydrazin (gesättigte Lösungen in 15%iger Essigsäure) gekennzeichnet werden. Azetaldehyd liefert mit o-Nitrophenylhydrazin goldgelbe Nadeln, mit m-Nitrophenylhydrazin kanariengelbe dicke Nadeln oder bei geringeren Konzentrationen schild- und tafelförmige Gebilde, mit der p-Verbindung goldgelbe, mehr oder weniger gebogene, an den Enden gewöhnlich schräg abgeschnittene Kristalle. Azeton gibt ein aus goldgelben Nadeln bestehendes m-Nitrophenylhydrazon, mit p-Nitrophenylhydrazin dem Azetaldehyd-p-phenylhydrazon ähnliche Kristalle, aber nie mit schräg abgeschnittenen Enden, mit der o-Verbindung keine Kristalle. Das Akrolein bildet mit o-Nitrophenylhydrazin goldgelbe Kristallnadeln, mit p-Nitrophenylhydrazin rotbraune Sterne und Büschel aus spitzen Nadeln, mit der m-Verbindung keine Kristalle. Durchführung der Reaktion: Zunächst auf etwa vorhandene Aldehyde, Ketone oder Oxoverbindungen liefernden Alkohole prüfen und sie durch Erhitzen austreiben. Im Falle des Verspritzens von Inhalt des Becherchens auf letzteres ein Seidenpapierfilterchen schieben, darüber ein 2 bis 3 mm hohes Glasrohr und auf dieses erst Deckgläschen mit Reagens. Chloralhydrat: Reduktion mit ein wenig Zinkstaub und einem Tropfen starker Salzsäure zu Azetaldehyd. Auf Wasserbad schwach erwärmen. Das zuerst entstehende Chlor zerstört das Reagens, daher rasches Wechseln des Deckglases, worauf die späteren Vorlagen Hydrazone liefern. Noch 20 γ nachweisbar. Glyzerin: Zu einer kleinen Menge des Untersuchungsmaterials kommen zirka 0,05 Kaliumbisulfat, eventuell 1 bis 2 Tropfen Wasser zur gleichmäßigen Verteilung, sodann vorsichtig eindunsten lassen. Das Becherchen wird unter Dichtung mit Vaselin mit einem Glasschälchen bedeckt, das einen flachen Boden besitzt, Kühlwasser enthält und mit dem Reagenstropfen beschickt wird. Nun erhitzt man vorsichtig, bis alles Kaliumbisulfat geschmolzen ist und wechselt eventuell bei zu starker Wasserabgabe die Vorlage. Man vermeide Verwechslung des Akroleinhydrazon mit eingetrocknetem Reagens. Noch 5 γ Glyzerin sind auf diese Weise nachweisbar. Weinsäure liefert durch die entstehende Brenztraubensäure Reaktionsprodukte, die vom Akroleinhydrazon nicht zu unterscheiden sind. Auch Fette und Glyzerinphosphate lassen sich auf diese Weise nachweisen. Milchsäure: Bei der Oxydation mit 0,5%iger Kaliumpermanganatlösung, die jeweils tropfenweise zuzusetzen ist, entsteht Azetaldehyd. Zitronensäure liefert hiebei Azeton. Noch 100 γ Milchsäure sind auch neben Saccharose und Milchzucker auf diese Weise nachweisbar. Aepfelsäure: Man oxydiert mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung, so daß die Violettfärbung auch nach dem Erwärmen bestehen bleibt. Es entsteht Azetaldehyd. Noch 50 γ Aepfelsäure so nachzuweisen. Zitronensäure:

Die Probe wird tropfenweise mit je einem Tropfen 0,5%iger Kaliumpermanganatlösung versetzt und immer vorsichtig auf Wasserbad erwärmt, bis die schwache Violettfärbung nicht mehr verschwindet. Es bildet sich Azeton Noch 70 γ Zitronensäure sind auf diese Weise nachweisbar.

R. Wasicky.

M. Rogers und **Linden R. Adkins.** Ein Mikroviskosimeter vom Sayboldttyp. Ind. engin. Chem. 20, 742.

Es wird ein Apparat beschrieben, der es ermöglicht, mit 8,5 ccm Oel zu arbeiten. Beaucourt.

Bogusław Bobrański und **Edward Sucharda.** Eine elementare Zentigrammbestimmungsmethode. I. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff mit automatischer Regelung der Verbrennung. II. Stickstoffbestimmung. Roczniki Chemji 8, 290.

Die C-H-Bestimmung ist der Preglschen Methode ähnlich. Füllung des Verbrennungsrohres: Ag-Wolle, CuO und $PbCrO_4$, Pt-Asbest, Ag-Wolle, PbO_2, Ag-Wolle. Jede Schicht ist von der nächstfolgenden durch einen Asbestbausch getrennt. Besonders gereinigter Bimsstein dient zur Oberflächenvergrößerung für CuO und $PbCrO_4$. Die PbO_2-Schicht wird durch ein Oelbad auf 190 bis 200° gehalten. Verbrannt wird im Sauerstoffstrom, der durch Natronkalk und Chlorkalzium gereinigt wurde. Wasser und Kohlendioxyd werden in zwei Blumerschen Apparaten aufgefangen, die mit Chlorkalzium beziehungsweise mit $^2/_3$ Natronkalk und $^1/_3$ Chlorkalzium gefüllt sind. Bremspfropf (aus Platinasbest) und Mariottesche Flasche sind beibehalten. Quantitative Verbrennung ist durch Anwendung einer automatischen Regulierung der Substanzerhitzung mittels eines Hg-Druckreglers, welcher stets für Sauerstoffüberschuß in den Verbrennungsgasen sorgt, gewährleistet. Auch die Stickstoffbestimmung ist der Preglschen Methode nachgebildet und nur die Apparatur zufolge der größeren Einwaage entsprechend abgeändert worden.

Beaucourt.

R. Goubau. Ueber Mikroelementaranalyse. Natuurwetenschappelijk Tijdschr. 10,1 29.

Methode der C-H-Bestimmung unter Anwendung von flüssigem Sauerstoff mit 5 bis 10 mg Substanz. Beaucourt.

T. F. Heyes. Mikromethode zur Bestimmung der Kupferzahl von Zellulose. Journ. Soc. chem. Ind. 47, T. 90.

Die Methode von Braidy auf 0,25 g Zellulose übertragen liefert mit der Makromethode übereinstimmende Kupferzahlen. Die Methode eignet sich zur Untersuchung fehlerhafter Stellen in Baumwollgarnen, was an einigen Beispielen gezeigt wird. Beaucourt.

B. Groák. Mikrogesamtjodbestimmung und Jodbestimmung in organischen Substanzen. Biochem. Ztschr. 175, 455.

Die Substanz wird mit Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat verascht und hierauf die letzten Spuren mit alkalischer Permanganatlösung oxydiert. Nach dem Ansäuern wird die frei werdende salpetrige Säure oxydiert und zuletzt werden überschüssiges Nitrit und Permanganat entfernt. Bei Gegenwart von Brom ist eine kleine Modifikation nötig. Bei 0,4 bis 0,5 mg Gesamtjod beträgt der Fehler höchstens 2%. Beaucourt.

Kenji Iwamoto. Mikroapparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach dem kryoskopischen Verfahren. Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 17, 719.

Der Apparat ist eine verkleinerte Nachbildung des Beckmannschen Apparates. Zur Ausführung der Bestimmung genügen 1,5 ccm Lösungsmittel. Das Beckmann-Thermometer ist nach Pregls Angaben wie bei der Siedemethode angefertigt. Beaucourt.

E. H. Riesenfeld. Schnell- und Mikrobestimmung des spezifischen Gewichtes. Chem. Zeitung 52, 641.

Die Bestimmung wird auf einer Hebelwage vorgenommen, die aus einer einfachen Briefwage, deren Teilkreis nach spezifischen Gewicht eingestellt ist, besteht. Die zu prüfende Flüssigkeit wird in ein etwa 5 ccm fassendes Pyknometer gefüllt. Solche Gefäße, die alle das gleiche Gewicht haben, können in beliebiger Anzahl bezogen und auch stets wieder nachgeliefert werden. Die Wage muß so eingestellt werden, daß bei ihrer Belastung mit einem Normalgewicht und einem leeren Pyknometer der Zeiger gerade auf 1,000 steht, eventuell unter Zugabe von Schrotkugeln auf einen hiefür vorgesehenen Platz.

Auf dieser Wage lassen sich spezifische Gewichte von 0,68 bis 1,54 bestimmen. Zwischen je zwei Teilstrichen der Skala besteht ein Intervall von 0,005 im spezifischen Gewicht. Durch Schätzung kann man das spezifische Gewicht auf eine Einheit der dritten Stelle bestimmen. Die Ausführung der Bestimmung erfordert eine einzige Wägung. Es werden drei Schwingungen, a, b und c, abgelesen; das wahre spezifische Gewicht ist dann $\frac{a - 2b - c}{4}$.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit dieser Wage ist genauer als die mittels des Aräometers und fast ebenso genau wie die mit Hilfe der Mohrschen Wage. Ganz besonders eignet sich diese Wage für dickflüssige Oele, wobei nur die Pyknometermethode brauchbare Ergebnisse liefert. Es empfiehlt sich, den Wägeraum auf 20° C zu halten, andernfalls sind Temperaturkorrektionen vorzunehmen. Die Wage kann von Dr. Reinold Kummer G. m. b. H., Steglitz, Kantstraße 5, bezogen werden. Beaucourt.

A. Rieche (und F. Querberitz). Zur ebullioskopischen Mikromolekulargewichtsbestimmung. Chem. Zeitung 52, 923.

Auf Grund kritisch angestellter Versuche können sich Verfasser von den Vorzügen des Mikroapparates von Sucharda und Bobrański (Chem. Ztg. 5, 568) gegenüber dem von Rieche angegebenen (B. 59, 2181)

nicht ganz überzeugen. Mit dem Apparat von Rieche läßt sich auch bei Verwendung höher siedender Lösungsmittel eine gute Konstanz erzielen, wenn man den ganzen Apparat mit Zellstoffwatte isoliert. Um jede Zugluft zu vermeiden, kann man übrigens den ganzen Apparat mit einem halbkreisförmigen Pappdeckel umgeben. Der erste Einwurf liefert erfahrungsgemäß das beste Resultat; man begnüge sich daher mit einem Einwurf. Bei Verwendung von Chloroform schütze man den Apparat vor Licht. Sehr empfehlenswert ist die Verwendung eines Bades (Paraffinöl), das zirka 30 bis 40° höher geheizt ist, als der Siedepunkt des Lösungsmittels liegt. Das Kölbchen wird bis dicht unter den seitlichen Ansatz eingetaucht. Die Badtemperatur soll auf 0,5° konstant gehalten werden und das Kühlwasser gleichmäßig laufen. Bei Verwendung eines Apparates mit Syphonverschluß und Badheizung ist es ratsam, denselben nach dem Steigrohr hinzuneigen, so daß das Fallrohr nicht in das heiße Bad taucht. Beaucourt.

Masao Migita. Mikroidentifizierung von Isomeren und Homologen in ihren Gemischen. I. Die drei isomeren Xylole. Bull. chem. Soc. Japan 3, 191.

m- und p-Xylol in Mischung mit dem o-Derivat werden in Form ihrer Trinitroderivate entweder durch Farbenreaktionen oder durch ein mikroskopisches, beziehungsweise optisches Verfahren (Auslöschung, Brechungsindizes in α-Bromnaphthalin), o-Xylol bei Gegenwart von m- und p-Derivat in Form des Natriumsalzes der Monosulfosäuren durch Bestimmung der Brechungsindizes in α-Bromnaphthalin erkannt. Beaucourt.

F. Ebel, R. Brunner und P. Mangelli. Helv. chim. acta 12, 26.

Verfasser verwenden im Laufe ihrer Untersuchungen über das Norkaran eine Mikrohydrierungsapparatur (in Anlehnung an eine von Warburg angegebene Anordnung). Bürette und Hydrierungskolben sind mittels Schliffes starr verbunden und werden gemeinsam geschüttelt. Beide Schliffteile des Kolbens sind gelocht, so daß nach entsprechender Drehung derselben die Oeffnungen aufeinandertreffen und die Verbindung mit der Atmosphäre möglich ist. Die Bürette wird bis zum Ansatzrohr des Schüttelkolbens mit der Sperrflüssigkeit, welche die gleiche ist wie das verwendete Lösungsmittel, gefüllt und so bei ruhendem Apparat von oben her bei geeigneter Stellung der Schliffteile der Gasraum mit Wasserstoff ausgespült. Hierauf wird durch Drehen des Kolbens in seinem Schliff der Apparat geschlossen und die Bürette mit Wasserstoff gefüllt, sodann der Hahn geschlossen und mit der Hydrierung begonnen. Das Ergebnis des Leerversuches wurde berücksichtigt.

Beaucourt.

Molisch H. Beiträge zur Mikrochemie der Pflanze. Nr. 17. Ueber ein bei den Kakteen vorkommendes, einen roten Farbstoff lieferndes Chromogen. Ber. deutsch. bot. Ges. 1928, XLVI, S. 205.

Frische, bei reichlichem Sauerstoffzutritt feucht gehaltene Wundflächen der Stammorgane von 28 unter 29 untersuchten Kakteenarten bzw. -gattungen (Opuntia, Mamillaria, Cereus usw.) und der Wurzeln zweier Gat-

tungen wiesen, mitunter sehr reichlich (Echinopsis), nach 2 bis 5 Tagen Bildung von ziegel- bis karminrotem Farbstoff auf. Dieser wurde von Molisch auf Grund orientierender, qualitativ mikrochemischer Prüfung als neues Pflanzenpigment, von ihm „Kaktorubin" genannt, erkannt, welches sich unter wahrscheinlicher Mitwirkung einer Oxydase aus farblosem Chromogen bilden soll und nur in toten Zellen der Wundflächen lebender, auch grob zerstückelter Organe auftritt. Im Organgereibsel oder an Schnittflächen getöteter Organe erfolgt keine Farbstoffbildung. Bei einem mikrochemischen Vergleich mit Karminsäure als Hauptbestandteil des Cochenillefarbstoffes, welcher von einer auf Kakteen (Opuntien) saugenden Schildlaus stammt, konnte Identität nicht festgestellt werden: Kaktorubin konnte im Gegensatz zu Karminsäure nicht zur Kristallisation gebracht werden, Karminsäure wird von Alkalien (Ammoniak, Kalilauge, Soda) mit karminroter Farbe leicht gelöst, Kaktorubin dagegen entfärbt (nicht durch Soda) usw. Die Frage, ob Kaktorubin und Karminsäure auf ein gemeinsames Mutterchromogen zurückgehen, wird offen gelassen. Hervorzuheben ist noch die nur spurenweise Löslichkeit des Kaktorubins in Wasser und Unlöslichkeit in Alkohol, Aether, Benzol, Glyzerin und Olivenöl. Verschiedene Mineralsäuren und Essigsäure bedingen Mißfärbung nach Gelbbraun. O. Werner.

L. Rosenthaler. Mikrochemisches von den offizinellen Alkaloiden. Apoth.-Ztg. 1929, S. 40.

In der Einleitung weist der Verfasser auf die bereits im Jahre 1906 und dann im Kriege in dem Artikel „Arzneibuch und Sparsamkeit" gemachten Anregungen, mikrochemische Reaktionen auch in den Arzneibüchern einzuführen hin und zeigt an verschiedenen Beispielen die rein ökonomischen Vorteile dieser Arbeitsweise. Die im folgenden angeführten Beispiele zeigen an zahlreichen im Deutschen Arzneibuche 6 offizinellen Alkaloiden die Einfachheit und Zuverlässigkeit der mit den einfachsten Mitteln (notwendige Utensilien: Objektträger, Glasstäbchen, Kapillaren, eventuell Deckgläschen) durchführbaren Mikroreaktionen. Als Beispiele werden angeführt:

Aethylmorphinum hydrochloricum.

Gibt mit:
Ammonrhodanid: Prismen, Spieße und Nadeln, teilweise gekrümmt.
Natronlauge: Bleibende Trübung.
Ammoniak: Trübung, beim Umrühren verschwindend.
Jodsäurelösung + Stärke: Darf keine Blaufärbung der Stärke zeigen (Morphin).

Alypinum hydrochloricum.

Gibt mit:
Ammonrhodanid: Büschel von Nadeln oder Stäben.
Kaliumjodid: Büschel teilweise gebogener und verzweigter Nadeln.
Reineckes Salz: Nadeln, vereinzelt und in Aggregaten.
Chromsäure (3%ig): Trübung, löslich in 10%iger Salzsäure (Unterschied von Kokain).

Alypinum nitricum.

Wie vorher.

Apomorphinum hydrochloricum.

Gibt mit:

Kaliumbromid: Einzelkristalle (einfache Prismen).

Merkuriazetatlösung (1%ig): Körnchen von Apomorphinhydrochlorid geben damit rötliche dann grüne Färbung, beim Verdunsten entstehen grüne, strauchartige Gebilde.

Jodsäure: Braunrote Färbung unter Freiwerden von Jod.

Natronlauge: Mit der wässerigen Lösung Trübung, beim Umrühren löslich, grünliche Verfärbung, Abscheidung unlöslicher Teilchen.

Arecolinum hydrobromicum.

Gibt mit:

Reineckes Salz: Kleinere und größere Nadelbüschel.

Quecksilberchloridlösung (5%ig): Arecolin in Pulver gibt in die Lösung gestreut zuerst Tröpfchen, dann würfelartige Kristalle und Doppelpyramiden.

Atropinum sulfuricum.

Gibt mit:

Brombromkalium: Trübung, dann gelbe Nadeln, sowie Hförmige und rautenförmige Kristallskelette.

Chininum hydrochloricum.

Gibt mit:

Verdünnter Schwefelsäure: Fluoreszenz.

Anthrachinon-β-monosulfosäurelösung: In Polverform Nädelchen und blasenartige Gebilde.

Ammonrhodanid: Nadeln in Sternchen und verzweigten Gebilden.

Chininum sulfuricum.

Wie vorher.

Cocainum hydrochloricum.

Gibt mit:

Trinitro-Resorzin: Pilzrasenartige Gebilde.

Tetranitrito-diammino-kobalti-Kalium: Feine Nadelbüschel und kleine Halbkugeln, davon je zwei durch eine Brücke verbunden.

Chromsäure- und Permanganatreaktion: Nach dem Arzneibuch.

Cocainum nitricum.

Wie vorher.

Codeinum phosporicum.

Gibt mit:

Jodsäure: Stäbchen oder Büschel, sowie spießförmige Gebilde.

Pfahlschem Reagens: Stäbchen, auch als Sternchen und Drusen.

Coffeinum.

Gibt mit:

Quecksilberchloridlösung: Aus Mikrosublimaten entstehen Büschel aus farblosen Stäbchen.

Brombromkalium: Gelbliche Prismen, meist in größeren Aggregaten.

Murexidreaktion der Arzneibücher: Gelingt noch mit $^1/_{20}$ mg.

Coffeinum-Natrium benzoicum.

Der Rückstand aus der quantitativen Bestimmung gibt auch mikrochemisch die Arzneibuchreaktionen (mit Salzsäure und Ferrichlorid).

Mit Koffeinnatriumbenzoat die Quecksilberchloridreaktion positiv.

Nachweis des Natriums wie bei Theobromino-natrium salicylicum.

Coffeinum-Natrium salicylicum.

Nachweis des Koffeins wie bei Coffeinum-Natrium benzoicum.

Nachweis des Natriums und der Salicylsäure wie bei Theobromino-Natrium salicylicum.

Colchicinum.

Mikrochemisch kann die Reaktion des Arzneibuches (Erhitzen mit Salzsäure und Eisenchlorid und Ausschütteln mit Chloroform) ausgeführt werden.

Die Prüfung auf Chloroform wird durch Ueberführen desselben in Isonitril (Isonitrilreaktion) mit Natronlauge und Anilin empfindlicher.

Cotarninum chloratum.

Gibt mit:

Hexanitrito-kobalti-natrium: Feder- und straußartig verzweigte Nadeln.

Natriumperchlorat: Fein verzweigte strauß- und pilzrasenähnliche Nadelbüschel.

Natronlauge: Amorphe Trübung; daraus mitunter skelettartige Gebilde.

Quecksilberchlorid, Kaliumjodid, Tetrarhodanato-diammino-kobalti-Kalium, Anthrachinon-β-monosulfosäure geben ebenfalls Nadeln oder Spieße.

Diacetylmorphinum hydrochloricum.

Gibt mit:

Quecksilberchloridlösung: In Pulverform in die Lösung gebracht, Büschel feiner Nädelchen.

Kaliumbromid: Im Ueberschusse lösliche Tröpfchen.

Kaliumjodid: Tröpfchen.

Prüfung auf Morphin siehe Aethylmorphinhydrochlorid.

Emetinum hydrochloricum.

Gibt mit:

Anthrachinon-β-monosulfosäurelösung: Als Kriställchen in die Lösung gebracht, entstehen an diesen eigentümliche blasenartige Gebilde.

Dihydrooxycodeinonum hydrochloricum.

Gibt mit:

Kaliumbromid: Nadeln, Spieße und Stäbe.

Kaliumjodid: Wie mit Kaliumbromid.

Tetranitrito-diammino-kobalti-Kaliumlösung: An einem Körnchen Eucodal bilden sich in dieser Lösung Stäbchen.

Jodsäure: Weder Niederschlag noch freies Jod.

Ammoniak: Fällung verschiedenartiger Kristalle.

Homatropinum hydrobromicum.

Gibt mit:

Brombromkalium: Aehnlich wie Atropin.
Tetrarhodanato-diammino-kobalti-Kalium: Stäbchen und Prismen.
Anthrachinon β monosulfosäure: Nadelbüschel.
Ammoniak: Trübung, beim Umrühren verschwindend.
Natronlauge: Trübung, eventuell feine Nadeln und pilzrasenartige Gebilde.

Hydrastininum hydrochloricum.

Gibt mit:

Tetranitrito-diammino-kobalti-Kaliumlösung: Mit einem Körnchen des Alkaloids entstehen reichverzweigte zum Teil gebogene Nadeln.
Hexanitrito-kobalti-Natrium: Zuerst Sphärokristalle, dann Nadelrosetten und Fadenbüschel.
Kaliumjodid: Stäbe, Spieße und Platten.
Natriumperchlorat: Spieße und Platten oft mit gekerbtem Rand.
Natronlauge: Zuerst Trübung, später Nadeln und Spieße.

Lobelinum hydrochloricum.

Gibt mit:

Natriumnitrat: Zuerst Tröpfchen, allmählich Knäuel gewundener Fäden.

Morphinum hydrochloricum.

Gibt mit:

Quecksilberchlorid und Kaliumbromid: Braune Trübung, daraus Rosetten und feinfaserige Pinsel.
Jodsäure: Freiwerden von Jod (Nachweis mit Stärke).
Kaliumjodid und Kaliumbromid: Nadeln, mit ersterem häufig in Sternen.
Natronlauge: Trübung, beim Umrühren verschwindend.
Ammoniak: Prismatische Kristalle.
Ammonrhodanid: Keine Fällung (verwandte Alkaloide werden damit gefällt).

Narcophin.

Gibt mit:

Eisenalaun: Rotfärbung.
Salpetersaurer Silbernitratlösung: Kristalldrusen.
Natriumazetat: Allmählich Kristallbüschel.
Natriumsalicylat: Allmählich Kristallbüschel.
Jodsäure: Jodabscheidung.
Kaliumbromid: Allmählich Rosetten und Sphärokristallen ähnliche Gebilde.

Novocainum hydrochloricum.

Gibt mit:

Trinitroresorzin: Zuerst Körnchen, dann Büschel und Garben langer Nadeln.
Diammino-tetranitrito-kobalti-Kalium: Büschel von Prismen und Nadeln.
Reineckes Salz: Blattartige Einzelnkristalle in Büscheln und Rosetten.
Diazoreaktion: Auch mikrochemisch verwertbar.
Ammoniak: Niederschlag, im Ueberschuß löslich.

Novocainum nitricum.

Wie vorher.

Papaverinum hydrochloricum.

Gibt mit:

Ammoniak: Fällung, daraus allmählich Rosetten und Nadelbüschel.

Physostigminum salicylicum (sulfuricum).

Gibt mit:

Jodsäure: Blauviolette Färbung.

Ammoniak: Niederschlag, im Ueberschuß löslich.

Pilocarpinum hydrochloricum.

Gibt mit:

Tetranitrito-diammino-kobalti-Kalium: Viereckige Platten, lange Prismen, sägeartige Gebilde.

Reineckes Salz: Strauchartige Gebilde aus verzweigten Nadeln und Fäden.

Kupfer-Bleinitrit: Grünliche Drusen mit rundlicher Umgrenzung, Platten und Prismen.

Trinitroresorzin: Büschel von Nadeln und Spieße, langgestreckte Kristalle.

Scopolaminum hydrochloricum.

Gibt mit:

Tetranitrito-diammino-kobalti-Kalium: Nadeln, Prismen und Stäbe.

Anthrachinon-β-monosulfosäure: Büschel von Nadeln und Spießen.

Brombromkalium: Tröpfchen, daraus auch unregelmäßige, skelettartige Blättchen und Nadeln.

Reineckes Salz: Rosetten aus kleinen stumpfen Spießen.

Strychninum nitricum.

Gibt mit:

Kaliumbromid, Kaliumjodid, Ammorhodanid, Jodsäure, Natriumperchlorat, Quecksilberchlorid, Tetranitrito-diammino-kobalti-Kalium, Ammoniak Fällungen, meist als Nadeln und Nadelbüscheln.

Suprarenin.

Gibt mit:

Merkuriazetat: Rote Färbung und kleine Körnchen.

Neßlers Reagens: Reduktion.

Ammoniakalische Silberlösung: Reduktion.

Die übrigen Fällungsreaktionen versagen in der Lösung 1 : 1000.

Theobromino-natrium-salicylicum.

Gibt mit:

Essigsäure: Körnchen (Theobromin) und Nadelbüschel (Salicylsäure).

Eisenchlorid: Rotviolette Färbung (Salicylsäure).

Quecksilberchlorid (1 : 20): Nadeln und Sterne von Theobromin-Quecksilberchlorid.

Nachweis des Natriums in der Asche mit Uranylazetat.

Theophyllinum.

Gibt mit:

Merkuriazetat: Nadelbüschel von Theophyllin-Quecksilber.

Brombromkalium: In der salzsauren Lösung Sträuße und Büschel von zum Teil gebogenen Nadeln.

Veratrinum.

Keine mikrochemischen Kristallfällungen.

Farbenreaktionen (zum Beispiel Schwefelsäurereaktion: Grüne Fluoreszenz und Rotfärbung) sind auch mit sehr kleinen Mengen durchführbar.

Ad. Mayrhofer.

J. M. Korenmann. Ueber die Anwendung des Urotropins als mikrochemisches Reagens. Pharm. Zentrhlle. 70, S. 71 (1929).

Zum mikrochemischen Nachweis verschiedener Schwermetallsalze benützte der Verfasser eine 2%ige wässerige Lösung von Urotropin. Mit dieser Lösung wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Silbersalze: weißer Niederschlag aus Stäbchen (an den unteren Enden gespalten), dünne Nadeln, Plättchen und Rechtecke. Empfindlichkeit: 4 γ Ag.

Bleisalze: Bleilösung (Bleinitrat) + Urotropin in Pulverform oder umgekehrt gibt Sechsecke und Parallelogramme. Empfindlichkeit: 10 γ Pb.

Bleiazetat gibt feine Kristalle.

Quecksilberoxydul salpetersaures: Sechsecke, Stäbchen, Rosetten aus feinen Nadeln. Wenig empfindlich. Die Reaktion wird nach Neutralisierung mit Kaliumbikarbonat empfindlicher.

Lösliche Merkurisalze: vielstrahlige Sterne, Tetraeder, Oktaeder usw. Empfindlichkeit: 6 γ Hg. Durch Zusatz von Weingeist wird die Empfindlichkeit gesteigert.

Kadmiumsalze: Lösung von Kadmium + Urotropin in Pulverform: Nadelbüschel, Stäbchen und andere Kristalle. Empfindlichkeit: 3 γ Cd.

Wismut-, Zinn-, Antimonsalze werden bei Gegenwart von Salzsäure gefällt. Wismut (gelöst in einem Tropfen gleicher Teile Wasser und konzentrierter Salzsäure) + Urotropin in Pulverform: Rauten, Oktaeder und andere Gebilde. Empfindlichkeit: 4 γ Bi.

Zinnchlorür bei Gegenwart von Salzsäure: Sechsecke, Oktaeder, Nadeln in Rosetten.

Antimonsalze in verdünnter Salzsäure: Rechtecke, oft mit Beizfiguren, Oktaeder und andere Kristalle. Empfindlichkeit: 0,4 γ Sb.

Ad. Mayrhofer.

L. Rosenthaler. Ueber die Charakterisierung der offizinellen Salben. Pharmazeut. Zeitung 1928, S. 1480 (73. Jahrg.).

Die Beurteilung der Identität bei Salben geschieht nach dem Deutschen Arzneibuche 6 in vielen Fällen nur durch die Aufzählung äußerer Merkmale, wie Farbe usw. In Verfolgung der von Lepke angeführten Beispiele, zwecks genauerer Identifizierung derartiger Arzneizubereitungen, einzelne Bestandteile derselben nachzuweisen, gibt der Verfasser mikrochemische Verfahren an,

mittels welcher mit der einfachsten Apparatur und Substanzmengen von 1 bis 2 mg das gleiche Ziel erreicht werden kann.

Zu diesem Zwecke werden die Salben zunächst in dünner Schicht auf dem Objektträger ausgestrichen und unter dem Mikroskop betrachtet. In erster Linie werden die einverleibten Stoffe erkannt, insbesondere wenn die Salbengrundlage mit organischen Lösungsmitteln (Aether oder Petroläther) weggelöst wurde.

Für die Charakterisierung der Salbengrundlage leistet in manchen Fällen Schmelzen derselben auf dem Objektträger und mikroskopische Betrachtung nach dem Erkalten gute Dienste. Wachs läßt nach dem Erkalten ein Netzwerk erkennen, Cetaceum zeigt nach dem Wiedererstarren Nadelbüschel, Wollfett wird durch Fällung des Cholesterins mit 1%iger weingeistiger Digitoninlösung in Form von Nadelbüscheln nachgewiesen. Bei wasserhältigen Salben muß das Wasser vorher durch vorsichtiges Erhitzen mit dem Mikroflämmchen entfernt werden. Verseifbare Bestandteile (Oel, Schweineschmalz, Hammeltalg) werden durch Schmelzen (1 bis 2 mg auf dem Objektträger) und Verseifen mit einem Tropfen hochkonzentrierter weingeistiger Kalilauge nach dem Bedecken mit einem Deckgläschen in Form der entstehenden in der hochkonzentrierten Lauge unlöslichen Seifenkristalle (Nadelbüschel) nachgewiesen.

Nachweis der einverleibten Stoffe.

Unguentum acidi borici. Nach dem Auskochen mit Wasser wird im wässerigen Lösungstropfen die Borsäure mittels Kurkumafaser (nach dem Eindunsten der Flüssigkeit, Befeuchten des Fadens mit Ammoniak oder 13%iger Sodalösung entsteht Blaufärbung) nachgewiesen.

Ungu. argent. colloidal. Die Salbe wird unter Erwärmen mit 25%iger Salpetersäure extrahiert, in einem Tröpfchen des Extraktes wird mit Salzsäure Chlorsilber abgeschieden. Ein zweiter Tropfen wird eingedunstet und im Rückstande das Silber als Silberdichromat nachgewiesen.

Ungu. basilicum. Der Nachweis von Kolophonium, Terpentin geschieht durch Erhitzen mit Vanillinsalzsäure (grüne, dann schmutzigviolette Färbung).

Ungu. cantharid. pro usu veterinar. Die spanischen Fliegen werden nach Erwärmen mit Chloralhydratlösung mikroskopisch diagnostiziert.

Ungu. cerussae. Nachweis der Kohlensäure mit 10%iger Salzsäure (Gasentwicklung). Im salzsauren Auszuge fällt das Blei als Bleichlorid. Mit Natriumazetat und Kaliumbichromat wird es ferner als Bleichromat nachgewiesen.

Ungu. cerussae camphorat. Nachweis des Kampfers durch Mikrosublimation (verzweigte, leicht verdunstende Gebilde), Nachweis des Bleikarbonats wie vorher.

Ungu. contra scabiem. Nachweis des Schwefels durch Mikrosublimation (eventuelles Umkristallisieren aus Chloroform). Aus der wässerigen, alkalischen Lösung werden mit Essigsäure die Fettsäuren abgeschieden, im verbleibenden Lösungstropfen wird das Kalium mit Kupfer-Bleinitritreagens als Kaliumkupferbleinitrit in schwarzen Würfeln gefällt.

Ungu. diachylon. Das Blei wird mit Salzsäure durch Erwärmen extrahiert, nach Verdünnen mit Wasser tritt Abscheidung von Bleichlorid ein. Weiters wird wie bei Ungu. cerussae verfahren.

Ungu. glycerini. Nachweis der Stärke mikroskopisch und durch Blaufärbung mit Jodjodkali. Nachweis des Glyzerins nach Extraktion mit Alkohol und Verdunsten des Alkohols mit Kupfersulfat und Natronlauge (tiefblaue Färbung) oder als Akrolein (Erhitzen mit Kaliumbisulfat und Einwirkung der Dämpfe auf Neßlers Reagens orange, auf Nitroprussidnatrium und Dimethylamin blaue Färbung).

Ungu. hydrargyri alb. Das mit Essigsäure oder Salpetersäure (10%ig, chlorfrei) erhaltene Extrakt wird geprüft mit: Silbernitrat auf Chlor, mit Kobaltammonrhodanid auf Quecksilber (tiefblaue, verschiedene Formen des Merkurikobaltorhodanids), mit Neßlers Reagens (im Rückstande der eingedunsteten Lösung) auf Ammoniumsalze.

Ungu. hydrargyri flav. und rubr. In der Lösung mit Salzsäure oder Salpetersäure wird das Quecksilber als Merkurikobaltorhodanid wie vorher nachgewiesen.

Ungu. kalii jodati. Der wässerige Auszug wird geprüft auf Jod durch Zusatz von Eisenchlorid und Stärke (Blaufärbung der Stärke). Kalium wird im Verdunstungsrückstande mit 10%iger Silikowolframsäurelösung (Stäbe oder Nadeln) oder nach Zusatz von Natriumnitrit und Essigsäure als Kaliumkupferbleinitrit nachgewiesen.

Ungu. Plumbi. Nachweis des Bleis im schwach essigsauren Auszug mit Kaliumbichromat oder Kaliumjodid.

Ungu. plumbi tannici. Nachweis der Gerbsäure mit Eisenchlorid (blauschwarze Färbung); Nachweis des Bleis nach Auskochen mit Salzsäure wie bei Ungu. cerussae.

Ungu tartari stibiati. Nachweis des Brechweinsteins durch Auskristallisieren aus der wässerigen, heiß bereiteten Lösung (Tetraeder, rhombische Prismen und Oktaeder von Brechweinstein) oder durch Fällung mit Silbernitrat als Silber-Antimonyltartrat, oder durch Räuchern der Salbe mit Schwefelammonium (orange Färbung).

Ungu. zinci. Nachweis des Zinks als Zinkmerkurirhodanid (Nadeln, Stäbchen und farrenförmige Skelette) im schwach essigsauren Auszug.

Ad. Mayrhofer.

R. Fischer. Zum Nachweis des Kantharidins. Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen pharm. Gesellschaft. Bd. 267, S. 31 (1929).

Zum Nachweis des Kantharidins wird nach durchgeführter Isolierung die Sublimation verwendet. Die Isolierung des Kantharidins geschieht aus den zu untersuchenden Flüssigkeiten (Harn, Mageninhalt usw.) nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure durch kräftige Wasserdampfdestillation. Das Destillat (betragend zirka $^2/_3$, bei sehr geringen Mengen von Kantharidin das 2- bis 3fache Volumen des Ausgangsmaterials) wird mit Chloroform ausgeschüttelt, der Kühler ebenfalls mit Chloroform ausgespült. Bei sehr geringen Mengen von Kantharidin wird das Destillat zuerst bei Gegenwart von Alkali eingeengt, dann mit Phosphorsäure am Rückflußkühler gekocht und nach dem Auswaschen des Kühlers mit Chloroform mit diesem Lösungsmittel ausgeschüttelt. Die Chloroformausschüttelung wird mit Natriumsulfat entwässert, dann das Chloroform bei möglichst niederer Temperatur verdunstet. Der Rückstand wird nun in

Aether (5 ccm) unter Erwärmen gelöst, eingeengt und die eingeengte Lösung im Sublimationsapparat auf einem möglichst kleinen Raum eingedunstet. (Um dies zu erreichen und um das lästige Kriechen zu vermeiden, wird die Flüssigkeit aus einem Kapillartrichter tropfenweise auf den Boden des erwärmten Sublimationsröhrchens abfließen — alle 2 Sekunden ein Tropfen — gelassen.) Das Sublimationsgefäß ist eine auf einer Seite geschlossene Röhre (3 cm lang, 1,9 cm breit), dessen ebener Boden eine 4 mm tiefe und 8 mm breite stufenförmig angebrachte Vertiefung zeigt. Als Rezipient wird zum Auffangen des Sublimates ein rundes Deckgläschen (18 mm Durchmesser) auf den stufenförmigen Absatz gelegt und mit einem Wassertropfen oder feuchtem Filtrierpapier gekühlt. Sublimationstemperatur bei gewöhnlichem Druck 120 bis 130°. Zur Identifizierung der Sublimate eignet sich neben der Form der Kristalle (prismatische Nadeln, quadratische und rechteckige Gebilde) besonders die Reaktion mit Bariumhydroxydlösung. Beim Zusatz des Reagens bilden sich um die Kantharidinkristalle Büschel von kantharidinsaurem Barium. Bei reinen Sublimaten kann auch der Schmelzpunkt (208 bis 210°) zur Identifizierung herangezogen werden. Die Sublimation wurde auch im luftverdünnten Raume (75° bei 11 mm Druck) durchgeführt. Dabei wurde der Edersche Apparat für das beschriebene Sublimationsgefäß entsprechend modifiziert.

Mit dieser Methode gelang es, in 20 bis 30 ccm Harn Kantharidin in Verdünnungen 1 : 150.000, in Höchstfällen 1 : 500.000 nachzuweisen.

Die physiologische Prüfung des Kantharidins wurde durch Applikation einer Verreibung mit Lanolin auf der Haut durchgeführt.

Nach den geschilderten Verfahren (Wasserdampfdestillation, Sublimation, physiologische Prüfung) wurden auch verschiedene Kantharidinpflaster untersucht. Diese Resultate sind in einer tabellarischen Uebersicht zusammengefaßt. Ad. Mayrhofer.

L. Rosenthaler. Pharmakognostische Notizen. Pharm. Zeitung 74, S. 75 (1929).

Unter anderen kurzen Abhandlungen rein pharmakognostischen Inhaltes bringt der genannte Autor eine kurze Bemerkung über den mikrochemischen Nachweis von Nitraten in getrockneten Drogen. Zu den Untersuchungen wurden Diphenylamin-Schwefelsäure, Nitron in essigsaurer Lösung (1 : 10 in 5%iger Essigsäure) (Reagens von Busch), (α-Dinaphtomethyl)amin in essigsaurer Lösung (1 : 10 in 50%iger Essigsäure) (Reagens von Rupe) verwendet. Nachdem alle drei Reaktionen mit Fehlerquellen behaftet sind, wurden dieselben nebeneinander ausgeführt, und zwar wurden die Fällungsreaktionen mit der Farbenreaktion kombiniert. Zunächst wurde die Einwirkung von Nitron oder Rupeschem Reagens bezüglich Bildung von Kristallfällungen (Nadeln und Nadelbüschel) beobachtet. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch eintrocknen gelassen und der Rückstand mit Diphenylamin-Schwefelsäure befeuchtet. Auftreten blauer Inseln an Stelle der ursprünglichen Kristallbüschel erschien für das Vorhandensein von Nitrat beweisend.

Alle drei Reaktionen waren bei folgenden Drogen gleichmäßig positiv, daher der Nitratgehalt einwandfrei erbracht, und zwar bei Fol. Belladonnae, Fol. Hyoscyami, Fol. Nicotinae, Fol. Stramonii, Rad. Belladonnae, Herb, Cardui

benedicti. Die Reaktion mit Nitron, sowie Diphenylamin-Schwefelsäure war schwach, dagegen mit Rupes Reagens stark positiv bei Herb. Cannabis (letztere Reaktion wurde wahrscheinlich durch den starken Chloridgehalt ausgelöst). Nitron und Rupes Reagens bewirkten Niederschläge, die Farbenreaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure war dagegen negativ bei Laminaria. (Kristallfällung wahrscheinlich durch die vorhandenen Jodide bedingt.)

A. Mayrhofer.

Weber C. J., The determination of the Guanidine Bases in Urin. (Bestimmung der Guanidinbasen im Harn.) Dep. of exp. Med., University of Kansas, School of Medicine, Kansas City. Jl. of Biolog. Chem 78, 465, 1928.

Als Farbreagens auf Guanidine dient folgende, nur wenige Stunden haltbare Lösung. Gleiche Teile einer je 10%igen Lösung von Nitroprussidnatrium, Kaliumferrizyanid und Natronlauge werden gemischt und mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt. Nach 30 Minuten ist das Reagens, das eine blaßorange Farbe haben soll, gebrauchsfertig. Eintretende Trübung zeigt die Zersetzung an. Guanidine geben mit dem Reagens eine orangerote bis rote Färbung. Trisubstituierte Guanidine und Kreatinin lassen die Reaktion vermissen. Sie ist jedoch nicht spezifisch, Alkohol, Glyzerin, Aldehyde und Harnstoff geben sie gleichfalls. Zur Bestimmung der Guanidine im Harn werden diese bei alkalischer Reaktion an Norit adsorbiert und nach Elution mit Säure kolorimetrisch gegen eine Guanidinstandardlösung kolorimetriert. Einzelheiten siehe das Original.

Barrenscheen.

Cary C. A. A colorimetric method for the determination of free Tryptophane in blood. (Kolorimetrische Bestimmung von freiem Tryptophan im Blut.) Res. Labor. Bureau of Dairy Industry, Unit. States Dep. of Agriculture, Beltsville, Maryland. Jl. of Biolog. Chem. 78, 377, 1928.

Die Methode, welche ein Auskommen mit 25 ccm Blut ermöglicht, verwendet die Reaktion nach Hopkins-Cole mit Glyoxylsäure zur quantitativen Bestimmung des freien Tryptophans in Gegenwart eines Ueberschusses von Merkurisulfat. Betreffs der Einzelheiten der sehr sorgfältigen Arbeit muß auf das Original verwiesen werden.

Barrenscheen.

Folin Otto. A new blood sugar method. (Eine neue Blutzuckermethode.) Biochem. Laborat., Harvad Med. School, Boston. Jl. of Biolog. Chem. 77, 421, 1928.

Prinzip: Das bei der Reduktion einer alkalischen Ferrizyanidlösung gebildete Ferrozyanid wird als Berlinerblau kolorimetrisch bestimmt. Die so erhaltene Färbung ist fünfmal intensiver als die nach dem Verfahren von Folin-Wu erhaltene.

Erforderliche Menge (Kapillar-)Blut: 0,1 ccm; betreffs der Selbstherstellung und Eichung von 0,1-ccm-Pipetten siehe das Original.

Notwendige Reagentien: 1. Verdünnte Wolframsäurelösung (zur Enteiweißung). 20 ccm 10%ige Natriumwolframatlösung werden im Litermeß-

kolen auf zirka 800 ccm verdünnt, unter Schütteln mit 20 ccm 2/3n H_2SO_4 versetzt und zur Marke aufgefüllt. Zusatz von etwas Toluol. 2. Ferrizyanidlösung. 1 g reinstes K_3FeCy_6 auf 500 Wasser. Eine einfache Methode zur Umkristallisation wird im Original gegeben. 3. Natriumzyanid-Karbonatlösung. 8 g wasserfreie Soda werden in einem 500-ccm-Meßkolben in zirka 100 ccm Wasser gelöst, mit 150 ccm einer 1%igen NaCN-Lösung (Merckssches Präparat) versetzt und zur Marke aufgefüllt. 4. Ferrisulfatlösung. 30 g Gummi arabicum werden in einem Literkolben in 600 ccm Wasser unter Erwärmen am Wasserbad gelöst, nach dem Erkalten mit einer Lösung von 5 g $Fe_2(SO_4)_3 . 9H_2O$ in 75 ccm 85% H_3PO_4 und 100 ccm Wasser versetzt und im Meßkolben zum Liter aufgefüllt. 5. Glukose-stammlösung. 2 g Glukose im Liter 0,2%iger Benzoesäure; 1 ccm = 2 mg Glukose. Aus dieser Stammlösung wird die Standardlösung durch 200fache Verdünnung erhalten; 1 ccm = 0,01 mg Glukose.

Ausführung: Das exakt gemessene Blut (0,1 ccm) wird in ein Zentrifugen-gläschen in 10 ccm der Wolframsäurelösung ausgeblasen (Pipette mit der Enteiweißungslösung nachspülen). Gründlich mischen, 3 bis 5 Minuten zentrifugieren. Vom wasserklaren Zentrifugat 4 ccm in ein bei 25 ccm graduiertes Reagens-glas überführen, in ein zweites Glas 4 ccm der Standardlösung, entsprechend 0,04 mg Glukose. Beide Röhrchen versetzen mit je 1 ccm der Ferrizyanidlösung und 1 ccm der Cyanidkarbonatlösung, 8 Minuten im siedenden Wasserbad halten. Abkühlen, mit je 3 ccm der Ferrisalzlösung versetzen, 5 Minuten stehen lassen, zur Marke auffüllen, kolorimetrieren. Standard auf 20 mm.

Barrenscheen.

Morgulies Sergius und **Anne Perley.** A note on the Kramer-Tisdall potassium method. (Bemerkung zur Kaliumbestimmung nach Kramer-Tisdall.) Departm. of Biochem., College of Med. University of Nebraska, Omaha. Jl. of Biolog. Chem. 77, 647, 1928.

Der von Kramer und Tisdall für die Berechnung des K angegebene Faktor — 1 ccm n/100 $KMnO_4$ = 0,071 mg K — entspricht nicht den stoechiometrischen Verhältnissen, sondern ist empirisch gefunden. Ausgedehnte Untersuchungen ergaben, daß der Faktor nicht nur von der Menge des zu bestimmenden Kaliums abhängt, sondern auch von Reagens zu Reagens variiert. Zur Erlangung exakter Werte ist es daher notwendig, für jedes Reagens den Faktor mit wechselnden Mengen einer K-Lösung von bekanntem Gehalt zu bestimmen und die Werte kurvenmäßig aufzutragen. Die Werte liegen auf einer Geraden. Man ist so in der Lage, ohne langwierige Rechnung die K-Werte direkt abzulesen.

Barrenscheen.

Oerskov Sören L. Eine Mikromethode zur Bestimmung von ätherlöslichen organischen Säuren im Blut. Med.-chem. Institut, Lund. Bioch. Ztschr. 201, 22, 1928.

Uebertragung der von Widmark (Skand. Arch. f. Physiol. 84, 61, 1926) angegebenen „Schaukel-Extraktion" auf die Bestimmung kleinster Mengen ätherlöslicher Säuren in kleinen Quantitäten von Blut (0,1 bis 0,2 ccm). Die Einzelheiten der Methodik, welche der Physiologie und Pathologie wesentliche Aufschlüsse zu geben berufen scheint, müssen im Original an Hand der Abbildung eingesehen werden.

Barrenscheen.

Brahn B. und **G. Weiler.** Die quantitative Verteilung des Goldes in den Organen gesunder und tuberkulöser Kaninchen nach Behandlung mit Goldpräparaten. 1. Mitteilung: Versuche an nichttuberkulösen Kaninchen. Chem. Abt., städt. Krankenhaus im Friedrichshain, Berlin. Bioch. Ztschr. 197, 343, 1928.

Methodik des Goldnachweises: Die Verarbeitung ist für Weichteile und Knochen verschieden. Weichteile werden gewogen, grob zerkleinert und in weithalsigen Extraktionskolben unter leichtem Erwärmen in konz. HNO_3 gelöst. Zusatz von konz. H_2SO_4, bis zur beginnenden Verkohlung erhitzen; nach weiterem Zusatz von konz. H_2SO_4 veraschen nach Neumann. Verkochen der Nitrosylschwefelsäure, eventuell gebildetes kolloidales Au läßt man durch mehrstündiges Stehen sich abscheiden. Abgeschiedenes Gold auf quantitatives Filter bringen, in kleinem Porzellantiegel veraschen, Rückstand mit einer Messerspitze wasserfreiem Borax über Sauerstoffgebläse schmelzen, die gebildete Goldkugel mit verdünnter Säure herauslösen, auf der Mikrowaage wägen. Die geringen, in der Schwefelsäure gelösten Mengen von Gold (unter 0,1 mg) lassen sich in folgender Weise quantitativ zur Abscheidung bringen. Die stark verdünnte Lösung wird mit einer 2 g Hg entsprechenden Menge einer Merkurinitratlösung versetzt, mit NH_3 stark alkalisch gemacht und mit einer heißen konzentrierten Lösung von Hydrazinsulfat bis zur vollständigen Reduktion des Quecksilbers versetzt. Das abgeschiedene Hg wird abzentrifugiert, im Zentrifugenrohr mit 50% HNO_3 bis auf eine kleine Kugel gelöst und diese in ein kleines Porzellanschälchen übergespült. Nach Lösen in 40% HNO_3 wird das zurückgebliebene Gold wie oben mit Borax geschmolzen und, falls die Menge zur Wägung nicht ausreicht, mit Fadenmikrometer unter dem Mikroskop gemessen. Für Knochen ist die Verarbeitung folgende: Verkohlung unter leichtem Erwärmen mit konz. HNO_3, Kohle mit Königswasser mehrfach auskochen, bis fast alles in Lösung ist, mit Wasser stark verdünnen, filtrieren. Filter gut auswaschen, mit dem Rückstand gemeinsam veraschen und wie oben auf Gold untersuchen. Im Filtrat Ca durch H_2SO_4 im Ueberschuß fällen, vom Gips filtrieren, Lösung bis zur Entfernung von HCl und HNO_3 erhitzen, das in der konz. H_2SO_4 abgeschiedene Gold wie oben bestimmen. Bei Abscheidung von größeren Salzmengen ist eine nochmalige Extraktion mit Königswasser und neuerliches Eindampfen mit H_2SO_4 notwendig. Barrenscheen.

King Earl J. The estimation of silica in tissues. (Bestimmung von Kieselsäure in Geweben.) Departement of medical Research, University of Toronto. Jl. of biolog. Chem. 80, 25, 1928.

Prinzip: Die Gelbfärbung der Silicomolybdänsäure wird kolorimetrisch gegen eine verdünnte Pikrinsäurelösung ausgewertet.

Erforderliche Reagentien: 1. Konz. HNO_3, 2. 20%iger Lösung von NH_4NO_3, 3. gesättigte Borsäurelösung, 4. nNaOH (SiO_2-frei), in paraffinierter Flasche aufzubewahren, 5. 50% H_2SO_4 (Volum-%), 6. Magnesia-Mixtur (5,5 g $MgCl_2$, und 7 mg NH_4Cl ad 100), 7. 2,5 nNH_3 (SiO_2-frei, in paraffinierter Flasche aufzubewahren), 8. 10% Ammonmolybdatlösung, 9. Standard-Pikrinsäurelösung. Als Stammlösung dient eine Lösung von 102,4 mg reiner, im Vakuum getrockneter Pikrinsäure in 100 ccm Wasser, 1 ccm der Stammlösung, auf 100 ccm ver-

dünnt, ergibt eine Lösung, von der 50 ccm dieselbe Farbqualität und -intensität zeigen wie eine Lösung von 1 mg SiO_2, die mit 2 ccm Ammonmolybdat und 4 Tropfen Schwefelsäure behandelt und auf 50 ccm aufgefüllt wurde.

Ausführung: Von dem bei 105° getrockneten Gewebe werden 0,2 bis 1 gr im Platintiegel mit 3 ccm HNO_3, 2 ccm NH_4NO_3 und 1 ccm Borsäure verascht. Manche Gewebe, wie Niere und Leber, erfordern eine mehrmalige Behandlung. Lösen der Asche in 3 ccm nNaOH und einigen Kubikzentimetern Wasser, abstumpfen der alkalischen Reaktion mit verdünnter H_2SO_4 bis zur schwachen Phenolphthaleinfärbung, verdünnen mit Wasser auf 25 bis 35 ccm. Fällung der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur und NH_3 (für je 3 mg P 1 ccm Magnesiamixtur und 2 ccm NH_3). In ein bei 50 ccm graduiertes Reagenzglas filtrieren, nachwaschen. Nach Neutralisation wird mit 2 ccm Ammonmolybdatlösung und 4 Tropfen Schwefelsäure versetzt. Die Gelbfärbung erreicht in 5 Minuten ihr Maximum und bleibt dann für Stunden konstant. Vergleich in Hehnerschen Zylindern gegen die Standardlösung. Barrenscheen.

Ferdmann D. Zur Frage der Kreatinphosphorsäure und seiner Bestimmungsmethode. Ukrain. biochem. Institut, Charkow. H. S. 178, 52, 1928.

Zur Vermeidung der bei der Zerkleinerung des Muskels rapid verlaufenden Spaltung der Kreatinphosphorsäure wird das Material in einer Boratlösung von P_H 9,16 mit Quarzsand verrieben. Durch die alkalische Reaktion wird die fermentative Spaltung vollkommen gehemmt. Nach Neutralisation mit HCl wird wie üblich mit 4% Trichloressigsäure enteiweißt und in dem mit Sodalösung neutralisierten Filtrat die Kreatinphosphorsäure nach dem Prinzip von Eggleton bestimmt (Methode Fiske-Subbarow).

Barrenscheen.

Leiboff S. L. A colorimetric method for the determination of lipoidal phosphorus in blood. (Kolorimetrische Bestimmung des Lipoidphosphors im Blut.) Biochem. Laborat., Lebanon Hospital, New York, Jl. of biolog. Chem. 80, 211, 1928.

Extraktion der Lipoide nach Bloor mit Alkohol-Aether (3 : 1) — 8 ccm Alkohol-Aether auf 1 ccm Blut, eintauchen in siedendes Wasserbad, abkühlen, auffüllen auf 10 ccm. Vom Filtrat 5 ccm = 0,5 ccm Blut in Pyrex-Reagenzglas verdampfen, mit 0,3 ccm konz. H_2SO_4 und H_2O_2 veraschen, Aschenlösung mit NH_3 neutralisieren, mit Essigsäure ansäuern, Phosphat mit Uranylacetat fällen. Nach Waschen des Niederschlags mit 95%igem und 20%igem Alkohol kolorimetrieren gegen gleich behandelte Standardlösung (Umsetzung mit 10% K_4FeCy_6). Barrenscheen.

Widmark Erik M. P. und **Sören L. Oerskov.** Eine neue Mikrobürette. Med.-chem. Institut, Lund. Bioch. Ztschr. 201, 15, 1928.

Beschreibung einer Mikrobürette mit einer Kapazität von 200 cmm, welche ein exaktes Ablesen von Flüssigkeitsmengen weit unter 5 cmm erlaubt. Bezüglich der Einzelheiten der Konstruktion und der Eichung muß auf das Original verwiesen werden. Barrenscheen.

Bertel E. Bemerkungen zur Bestimmung von Urotropin in der Rückenmarksflüssigkeit (liquor cerebrospinalis). Chemisches Institut, Universität Innsbruck. Bioch. Ztschr. 201, 13, 1928.

Kritik der bisherigen Verfahren. Zuverlässige Resultate ergibt folgende Methode, nach welcher Urotropin durch Schwefelsäure zersetzt und der überdestillierte Formaldehyd nach Romijn jodometrisch bestimmt wird. Die einem Gehalt von 1 bis 10 mg Urotropin entsprechende Menge Liquor wird nach Ansäuern mit 5 ccm nH_2SO_4 20 Minuten im Wasserdampf destilliert, das Destillat mit 25 ccm n/10 Jodlösung versetzt und 5 ccm nNaOH (e Natrio, jodatfrei) zugefügt. Nach 30 Minuten Stehen wird mit 10 ccm nH_2SO_4 angesäuert und mit n/10 $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert. 1 ccm n/10 J = 1.16 mg Urotropin beziehungsweise 1,5 mg Formaldehyd. Barrenscheen.

Kiech Veon Carter und **James Murray Luck.** The estimation of urea and amino acid nitrogen in animal tissues. (Bestimmung von Harnstoff und Aminosäurestickstoff in tierischen Geweben.) Departm. of Chem., Stanford University, California. Jl. of Biolog. Chem. 77, 723, 1928.

Enteiweißung des unter flüssiger Luft zerriebenen Gewebes mit Wolframat-Schwefelsäure, Bestimmung des Harnstoffes nach Fosse mit Xanthydrol, Aminosäuren nach van Slyke. Barrenscheen.

Connor Charles L. Studies on Lipochromes. 11. The quantitativ estimation of Carotin in Blood and tissues. (Lipochromstudien. 11. Die quantitative Bestimmung von Carotin in Blut und Geweben). Departm. of Pathology, Harvard Medical School, Boston. Jl. of Biolog. Chem. 77, 617, 1928.

Modifikation der van den Berghschen Methode, indem zur Extraktion des Carotins Petrolaether Anwendung findet.

3 ccm 95%iger Alkohol werden in einem Reagenzglas mit 3 ccm Plasma oder Serum versetzt, gut durchgeschüttelt und absitzen gelassen. Der überstehende Alkohol wird abgegossen. Zum Koagulum 4 ccm Petrolaether, zustopfen, gründlich schütteln. Der abgegossene Petroläther wird gegen eine 0,04%ige beziehungsweise 0,02%ige Kaliumbichromatlösung, die einem Gehalt von 0,0003 beziehungsweise 0,0001% Carotin entspricht, kolorimetriert. Verwendung von Vollblut liefert zu niedrige Werte. Zur Bestimmung der Lipochrome in Organen werden diese in einem Ueberschuß von 20% KOH in 70% Alkohol bis zur Lösung gekocht. Die Lösung wird zur Entfernung des Wassers mit wasserfreiem $CaSO_4$ versetzt und direkt mit Petroläther ausgeschüttelt. Der Extrakt wird mehrmals mit 85%igem Alkohol ausgeschüttelt bis kein Farbstoff mehr in den Alkohol hineingeht. Die Petrolätherfraktion enthält das Carotin, in den Alkoholauszügen ist das Xanthophyll enthalten, das nach Willstätter und Stoll in Aether übergeführt wird. Eine quantitative Bestimmung des Xanthophylls ist wegen seiner minimalen Mengen nicht möglich.

Barrenscheen.

Aldrich Martha u. Mary Sue Bledsoe. Studies in the metabolism of the bile. 1. A quantitative Pettenkofer test applicable to the determination of bile acids in the blood. (Untersuchungen über den Gallenstoffwechsel. 1. Die Anwendung der Pettenkoferschen Reaktion zur quantitativen Bestimmung der Gallensäuren im Blut.) Divis. of Medicine, The Mayo Foundation and Mayo Clinic, Rochester, Minnesota. Jl. of Biolog. Chem. 77, 517, 1928.

Durch die Pettenkofersche Reaktion lassen sich reine Gallensäuren in Mengen von 0,1 bis 0,5 mg kolorimetrisch mit einer Genauigkeit von 5% bestimmen. Für den Nachweis und die Bestimmung im Blut wird folgender Weg eingeschlagen. 5 ccm Oxalatblut werden unter Schütteln zu 35 ccm 95%igem Alkohol in ein 50-ccm-Meßkölbchen eingetragen, mit Alkohol aufgefüllt und filtriert. 35 ccm des Filtrats werden mit 40 bis 50 mg Norit kräftig geschüttelt und sofort filtriert. Von dem farblosen Filtrat werden 30 ccm in einem Becherglas mit 1 ccm gesättigter Barytlösung versetzt, auf der Heizplatte auf 3 bis 4 ccm eingeengt und im Heißluftstrom getrocknet. Dreimalige Extraktion mit je 5 ccm wasserfreiem Aether (jeweils kurz aufkochen) zur Entfernung von Cholesterin und Fetten. Als Standard dient eine 0,1%ige alkoholische Lösung von Glykocholsäure, die durch zehnfache Verdünnung mit Alkohol auf einen Gehalt von 0,1 mg pro Kubikzentimeter gebracht wird. Es werden 5 Standards vorbereitet, entsprechend 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4 mg, die in Heißluftstrom zur Trockene gebracht werden. Zu jedem der Rückstände wird je 0,4 ccm einer 1%igen Rohrzuckerlösung und 8 ccm einer 60volumprozentigen H_2SO_4 zugesetzt und nach Mischen für 1 Stunde bei 37° gehalten. Abkühlen für einige Minuten im Eisschrank, abzentrifugieren des Baryumsulfats in der Blutprobe. Kolorimetrie gegen die Standardlösung, welche der zu untersuchenden im Farbton am nächsten steht. Wegen der Ungleichheit der Farbtöne empfiehlt sich die Verwendung eines Kompensationskeils. Barrenscheen.

Rourke M. Dorothy. On the Determination of the Sodium content of small amounts of serum or heparinized plasma by the iodometric method. (Bestimmung von Natrium in kleinen Mengen von Serum oder Plasma mittels der jodometrischen Methode.) Biophysical Laboratories of the Cancer Commission, Harvard University, Boston. Jl. of Biolog. Chem. 78, 337, 1928.

Modifikation der Methode von Kramer und Gittleman, welche bei direkter Fällung ein Auskommen mit 0,3 ccm Serum oder Plasma gestattet. Zur Gewinnung von Plasma wird auf je 5 ccm Blut 1 mg Heparin zugesetzt.

Erforderliche Reagentien: 1. Kalium-Pyroantimoniatlösung. 5 g Pyroantimoniat werden in 500 ccm kochendes Wasser unter Rühren eingetragen, 4 bis 6 Minuten aufgekocht und nach Abkühlen unter der Wasserleitung mit 15 ccm 10%iger KOH versetzt. Filtrieren durch doppeltes aschefreies Filter in paraffinierte Flasche. Das Reagens soll erst nach 24 Stunden in Gebrauch genommen werden und ist zwei Monate einwandfrei haltbar. 2. 20%ige KJ-Lösung, täglich frisch zu bereiten. 3. 1%ige Stärkelösung, täglich frisch zu bereiten. 4. n/20 $Na_2S_2O_3$-Lösung, deren Titer gegen Jodid-Bijodat kontrolliert wird.

Ausführung: 0,3 bis 0,6 ccm Serum oder Plasma werden in ein graduiertes Zentrifugenglas übergeführt und mit destilliertem Wasser auf 1 ccm ergänzt. Nach Zusatz von 5 ccm Pyroantimoniat — bis 0,6 ccm die doppelten Mengen — wird auf 10° abgekühlt und aus einer Mikrobürette tropfenweise unter Rühren 1,5 ccm gleichfalls abgekühlter 95%iger Alkohol zugesetzt (durch das Kühlen wird ein Ausfallen der Eiweißkörper vermieden). Abspülen des Glasstabes mit 1 ccm Wasser, bei Zimmertemperatur $^3/_4$ bis 1 Stunde stehen lassen. 5 Minuten bei 1500 Touren zentrifugieren, überstehende Flüssigkeit absaugen, mit 5 ccm 30%igem Alkohol nachwaschen. Niederschlag in 5 ccm HCl (D 1,182) lösen, in Becherglas überspülen, zweimal mit je 5 ccm Wasser nachwaschen. Nach Zusatz von 2 ccm der 20%igen KJ-Lösung mit n/20 $Na_2S_2O_3$ titrieren. 1 ccm n/20 Thiosulfat entspricht 0,575 mg Na. Barrenscheen.

Bücherschau.

Borst und **Königsdorfer jun.** Untersuchungen über Porphyrie mit besonderer Berücksichtigung der Porphyria congenita. Hirzel, Leipzig 1929. 281 Seiten, mit 41 farbigen Abbildungen, 8 Spektraltafeln und einer Abbildung im Text. Preis: Geheftet 38 Mark, Gebunden 40 Mark.

Die grundlegende Monographie enthält die Ergebnisse der Obduktion des in der Literatur bekannten Falles von Porphyria congenita, Matthias Petry. Der Wert des Buches liegt neben der eingehenden Schilderung der histologischen Morphologie der vorgefundenen Pigmente in der durch mikrophysikalische Methoden durchgeführten histologischen Lokalisation der Porphyrine. Sehr schön sind die neuartigen mikroskopischen Abbildungen der fluoreszierenden Pigmente.

Die Autoren fanden, daß bei Embryonen von Tieren und Menschen die Erythroplasten porphyrinhaltig sind. Der gleiche Befund bei Petry führte zu der Anschauung, daß die kongenitale Porphyrie eine pathologische Persistenz embryonaler Verhältnisse bedeutet, auch hier scheint der Aufbau des Hämoglobins teilweise über die Porphyrinstufe zu gehen. Das Porphyrin bewirkt einen vermehrten Hämoglobinabbau, daher die Fülle eisenhaltiger Pigmente in fast allen Organen. Andere Pigmente scheinen sich mit dem Porphyrin zu verbinden und dadurch eine Entgiftung des Körpers herbeizuführen. Nach der Verteilung der Pigmente ist eine Bildung von Porphyrin aus dem Hämoglobin nicht wahrscheinlich. Von Wert sind ferner die Abschnitte des Buches, die in gedrängter Form unsere bisherigen Kenntnisse über die Porphyrine wiedergeben.

Eppinger (Freiburg i. Br.)

Jander G. und **Pfundt O.** Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen. („Die chemische Analyse", herausgegeben von M. B. Margosches, Bd. 26). Verlag F. Enke, Stuttgart.

Die elektrometrische und die Leitfähigkeitsmethode sind dem Analytiker von heute als wertvolle methodische Bereicherung seines Handwerkzeuges sehr willkommen, und sie werden bereits seit mehreren Jahren, nicht nur in Hochschulinstituten, sondern auch in der Praxis vielfach verwertet.

Im vorliegenden Büchlein, das sich nur mit der Leitfähigkeitstitration befaßt, ist in einfacher und klarer Weise alles dargestellt, was der auf diesem Gebiete Arbeitende wissen muß. So werden die Grundlagen der Leitfähigkeitsmessungen, die zweckmäßigste Anordnung der Apparate und eine Reihe von einfachen Titrierbeispielen gebracht, die nach dieser Methode rasch zum Ziele führen. Als neu ist die von den Verfassern angegebene visuelle Methode anzusehen, bei der man das Minimum nicht durch das Telephon, sondern mit Hilfe eines Thermokreuzes bestimmt, wobei die Wärme des elektrischen Wechselstromes zur Erzeugung einer Thermospannung benützt wird. Wenn auch diese Art der Strommessung noch nicht allgemein angewendet wird, so scheint sie zweifellos gewisse Vorteile gegenüber der Anwendung des Mikrophons zu

besitzen. Durch ein sorgfältig zusammengestelltes Sachregister kann man sich im Inhalt des Büchleins rasch zurechtfinden. L. Moser.

D. M. Smith. Visual Lines for Spectrum Analysis. Adam Hilger, London, England.

The value of the spectrometer in analysis seems to be somewhat underestimated, in spite of the ease and rapidity with which metals can be itentified when present either as constituents of, or minute impurities in, a great variety of substances. This booklet is designed to supply tables of warelength of the most sensitive lines (i. e. the lines which appear in the spectrum when only small quantities of a metal are present) and to give such information as will enable the use of the Wavelength Spectrometer to be adopted in the routine of chemical laboratory practice.

Strebinger.

Die chemische Zeichensprache einst und jetzt, von Dr. Victor Cordier, o. Professor an der technischen Hochschule in Graz. Mit 11 Abbildungen im Text und auf 3 Tafeln, Leykam-Verlag in Graz, 1928. 4°. 220 Seiten.

Mit dem zunehmenden Interesse für die Geschichte der Naturwissenschaften hat auch das Studium und damit das Verständnis für jene symbolischen Zeichen eingesetzt, die den Fernstehenden in alten Schriften und auf alten Apothekengefäßen so fremdartig anmuten. Das Thema ist in den letzten Jahren mehrfach zur Behandlung gekommen. Wahlen-Rostock gab hierüber in der Festgabe für E. O. v. Lippmann 1927 eine Studie heraus. Der Schweizer F. Lüdy folgte 1928 in einer Publikation der Gesellschaft für Geschichte der Pharmazie. Seiner Arbeit sind 127 Tafeln Formenübersicht beigelegt.

Das Buch Cordiers schafft zu diesen genannten jüngsten Veröffentlichungen eine erwünschte Ergänzung mit viel Neuem. Es füllt auf diesem Sondergebiet pharmazeutisch-chemischen Schrifttums insofern eine Lücke aus, als es das Hauptgewicht auf eine einläßliche und begründete Schilderung des Entwicklungsganges der chemischen Zeichenschrift von Anbeginn an durch die verschiedenen Zeitalter der Iatrochemie und der Phlogistontheorie, der Systeme von Hassenfratz und Adet, I. Daltons und Berzelius bis zu den Bezeichnungen der letzten Jahre zusammenhängend verfolgt und darstellt. Die einzelnen Formelsysteme werden verglichen und unter gewissenhafter Benutzung der Literatur zu Parallelen herangezogen. Es werden die Wandlungen beschrieben, welche die chemischen Zeichen und Symbole neben und mit der chemischen Nomenklatur durchgemacht haben. Im Laufe von Jahrhunderten sind da manch tiefgreifende Umwälzungen zu beobachten. Der Verfasser schildert die ganze Entwicklung von der kabbalistisch-mystischen Form bis zur präzisen Umschreibung auch für kompliziert zusammengesetzte Verbindungen und für den Verlauf chemischer Prozesse.

Namensverzeichnis, alphabetisches Sachregister und Literaturnachweis schließen die flüssig geschriebene und interessante Schrift, deren Erscheinen ihr Verfasser leider nicht mehr erlebt hat. Sie sei in ihrer Reichhaltigkeit und dem sorgfältig ausgelesenen Illustrationsmaterial empfohlen.

Die technische Ausführung in Text, Bild und Aufmachung ist einwandfrei. J. A. Häfliger.